

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-295374

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. G03C 1/035
G03C 1/00
G03C 1/16
G03C 1/18

(21)Application number : 2002-104316

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.2002

(72)Inventor : YAMAZAKI KAZUKI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material having high sensitivity and high Dmax, ensuring little stain after processing and exhibiting good performance even in rapid processing.

SOLUTION: In the silver halide photographic sensitive material, tabular silver halide grains having an average aspect ratio of ≥ 12 , a compound of formula (I) and a compound of formula (II) are contained in a photosensitive silver halide emulsion and the amount of a sensitizing dye of the formula (I) is 0.2×10^{-3} – 1.5×10^{-3} mol per mol of silver.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

4-76160
F-845 P17

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295374

(P2003-295374A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
G 0 3 C	1/035	G 0 3 C	H 2 H 0 2 3
	1/00		A
	1/16		
	1/18		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2002-104316(P2002-104316)

(22) 出願日 平成14年4月5日 (2002. 4. 5)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山▲崎▼ 一樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H023 AA01 BA04 CA07

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高 D m a x であり、処理後の残色の少なく、迅速処理時においても良好な性能を示すハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

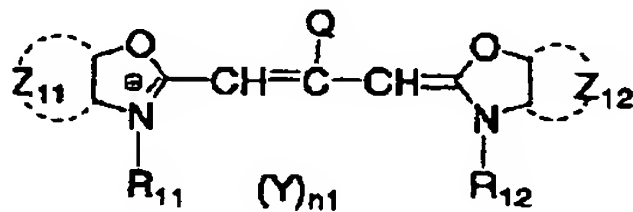
【解決手段】 感光性ハロゲン化銀乳剤中に、平均アスペクト比が 1 2 以上の平板状ハロゲン化銀粒子と、一般式 (I) の化合物及び一般式 (I I) の化合物を含有し、かつ一般式 (I) の増感色素の添加量が銀 1 モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性ハロゲン化銀乳剤中に、平均アスペクト比が1.2以上の平板状ハロゲン化銀粒子と、下記一般式(I)の化合物及び下記一般式(II)の化合物を含有し、かつ一般式(I)の増感色素の添加量が銀1モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

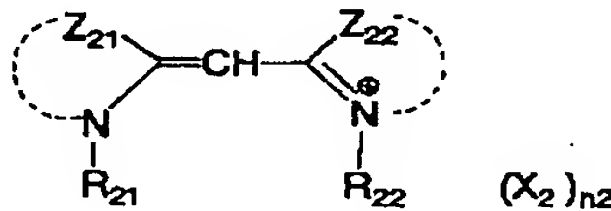
一般式(I)



【一般式(I)中、Z₁₁およびZ₁₂は芳香族環と縮合されてもよいオキサゾール核を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R₁₁およびR₁₂は各々アルキル基を表し、少なくとも一方はスルホアルキル基を表す。Qは水素原子またはアルキル基を表し、Yは電荷のバランスをとるために必要なイオンを表す。n₁は0または1であり、分子内塩を形成する場合は0である。】

【化2】

一般式(II)



【一般式(II)中、Z₂₁およびZ₂₂は各々ベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、ナフトセレナゾール核、チアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、セレナゾール核、セレナゾリン核、ピリジン核、ベンズイミダゾール核またはキノリン核を完成するのに必要な非金属原子群を表す。R₂₁およびR₂₂は各々アルキル基またはアラルキル基を表す。X₂は電荷バランス対イオンであり、n₂は0または1である。】

【請求項2】 透明支持体の両側上に、非感光性層及び感光性ハロゲン化銀乳剤粒子を含む感光性層を少なくとも1層ずつ有する医療用X線写真用ハロゲン化銀写真感光材料であって、平均アスペクト比が1.2以上の平板状ハロゲン化銀粒子と、一般式(I)の化合物及び一般式(II)の化合物を含有し、かつ一般式(I)の増感色素の添加量が銀1モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であることを特徴とする医療用X線写真用ハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料およびハロゲン化銀写真感光乳剤に関するもの

であり、特に、高感度でかつ残色の少ない迅速処理用の医療用X線用ハロゲン化銀写真感光材料およびハロゲン化銀写真感光乳剤に関する。

【0002】

【従来の技術】平板状ハロゲン化銀粒子（以下「平板状粒子」という）は、その写真特性として、

1) 体積に対する表面積の比率（以下比表面積という）が大きく、多量の増感色素を表面に吸着させることができる為、固有感度に対して、色増感感度が相対的に高い。

2) 平板状粒子を含む乳剤を塗布し、乾燥した場合、その粒子が支持体表面に平行に配列する為、塗布層の厚さを薄くでき、その写真感光材料のシャープネスが良い。

3) レントゲン写真システムでは、平板状粒子に増感色素を加えると、ハロゲン化銀クロスオーバー光を顕著に減少させることができ、画質の劣化を防止できる。

4) 光散乱が少なく、解像力の高い画像が得られる。

5) カバリングパワー（単位銀量あたりの現像銀の光学濃度）が上がり、必要な銀量が低減でき、迅速処理や塗布薬品量の低減に有利となる。

【0003】また、アスペクト比の大きい平板状粒子ほど比表面積が大きくなるので上記の平板状粒子の利点を大きく活用する事ができる。即ちより大きい表面積により多くの増感色素を吸着させる事により、1粒子当たりの光の吸収量を多くする事により高感度を得る事を可能にする。その為これまでより薄い平板状粒子を調製する方法が幾多研究されてきた。特公平5-12696号公報にはゼラチン中のメチオニン基を酸化して無効化したゼラチンを分散媒として用いて薄い平板状粒子を調製する方法が開示されている。特開平8-82883号公報にはアミノ基及びメチオニン基を無効化したゼラチンを分散媒として用いて薄い平板状粒子を調製する方法が開示されている。また特開平10-148897号公報にはゼラチン中のアミノ基を化学修飾して、少なくとも2個以上のカルボキシル基を導入したゼラチンを分散媒として用いて薄い平板状粒子調製する方法が開示されている。

【0004】カラー写真材料の処理の際には、ハロゲン化銀は感材から除去される。黒白写真材料では、露光されなかったハロゲン化銀が除去される。いずれの場合でも、増感色素も同様に除去されるのが望ましい。除去されない増感色素は残色の原因となる傾向があり、写真材料に記録される画像に悪影響を与える。残色の問題は、平板状粒子乳剤の使用が増すとさらに悪化する。平板状粒子乳剤は銀1モル当たりの表面積が大きく、増感色素の添加量が多くなり、したがって残色も相対的に多い。また迅速処理に利用される場合には残色の問題が特に顕在化しやすい。

【0005】乳剤粒子に化学増感を施す前に増感色素を添加せしめることで、化学増感をコントロールすることができ、感度/カブリ比の向上を図ることができる。し

かし、アスペクト比を高くすることで、粒子の表面積が増え、必要な増感色素の添加量が多くなり、残色が悪化するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、高感度、高Dmaxであり、処理後の残色の少なく、迅速処理時においても良好な性能を示すハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0007】

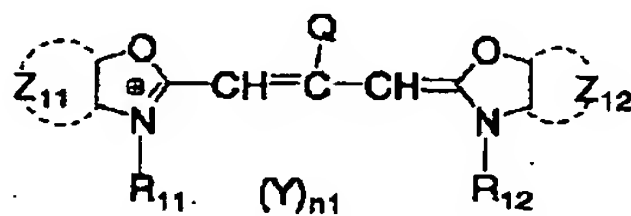
【課題を解決するための手段】以下の手段によって本発明の目的が達成された。すなわち、

(1) 感光性ハロゲン化銀乳剤中に、平均アスペクト比が12以上の平板状ハロゲン化銀粒子と、下記一般式(I)の化合物及び下記一般式(II)の化合物を含有し、かつ一般式(I)の増感色素の添加量が銀1モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0008】

【化3】

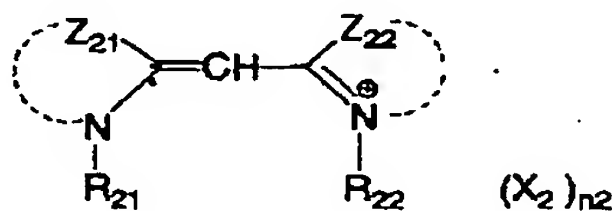
一般式(I)



【0009】【一般式(I)中、Z₁₁およびZ₁₂は芳香族環と縮合されてもよいオキサゾール核を形成するのに必要な非金属原子群を表す。R₁₁およびR₁₂は各々アルキル基を表し、少なくとも一方はスルホアルキル基を表す。Qは水素原子またはアルキル基を表し、Yは電荷のバランスをとるために必要なイオンを表す。n₁は0または1であり、分子内塩を形成する場合は0である。】

【0010】

【化4】



【0011】【一般式(II)中、Z₂₁およびZ₂₂は各々ベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、ナフトセレナゾール核、チアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、セレナゾール核、セレナゾリン核、ピリジン核、ベンズイミダゾール核またはキノリン核を完成するのに必要な非金属原子群を表す。R₂₁およびR₂₂は各々アルキル基またはアラルキル基を表す。Xは電荷バランス対イオンであり、n₂は0または1である。】

(2) 透明支持体の両側上に、非感光性層及び感光性ハロゲン化銀乳剤粒子を含む感光性層を少なくとも1層

ずつ有する医療用X線写真用ハロゲン化銀写真感光材料であって、平均アスペクト比が12以上の平板状ハロゲン化銀粒子と、一般式(I)の化合物及び一般式(II)の化合物を含有し、かつ一般式(I)の増感色素の添加量が銀1モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下であることを特徴とする医療用X線写真用ハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 片面あたりの塗布銀量が 0.3g/m^2 以上 1.5g/m^2 以下であることを特徴とする上記(1)又は上記(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

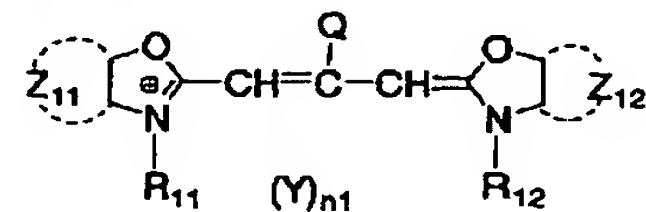
【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は下記一般式(I)の増感色素によって分光増感される。

【0013】

【化5】

一般式(I)



【0014】一般式(I)について以下に詳述する。式中、R₁₁、R₁₂は、置換または無置換アルキル基を表し、炭素原子数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル基、無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシルなど)、置換アルキル基、例えばアラルキル基(例えばベンジル、2-フェニルエチルなど)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピルなど)、カルボキシアルキル基(例えば2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、カルボキシメチル基など)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基など)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-(3-スルホプロポキシ)エチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、3-スルホプロポキシエトキシエチル基など)、スルファトアルキル基(例えば、3-スルファトプロピル基、4-スルファトブチル基など)、複素環置換アルキル基(例えば、2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-モルホリノエチル基など)、2-アセトキシエチル基、カルボメトキシメチル基、2-メタンシルホニルアミノエチル基、アリル基など)、アリール基(例えばフェニル基、2-ナフチル基など)、置換アリール基(例えば、4-カルボキシフェニル基、4-スル

ホフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基など)、複素環基(例えば、2-ピリジル基、2-チアゾリル基など)などであり、好ましくは炭素数1~7、特に好ましくは炭素数1~4のスルホアルキル基であり、この置換基によって R_{11} 、 R_{12} の少なくとも一方が置換されていることが最も好ましい。Yは電荷のバランスをとるために必要なイオンを表し、 n_1 は0または1であり、分子内塩を形成する場合は0である。 Z_{11} および Z_{12} は各々同じか、または異なっても良く、芳香族環と縮合されてもよいオキサゾール核を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 Z_{11} および Z_{12} によって形成されるオキサゾール核の例としては以下のものが挙げられる。

【0015】オキサゾール、4-メチルオキサゾール、4-ニトロオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾールなど)、ベンゾオキサゾール核(ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-プロモベンゾオキサゾール、5-フルオロベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-ニトロベンゾオキサゾール、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5-カルボキシベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、6-クロロベンゾオキサゾール、6-ニトロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5,6-ジメチルベンゾオキサゾール、4,6-ジメチルベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール)、ナフトオキサゾール核(例えば、ナフト〔2,1-d〕オキサゾール、ナフト〔1,2-d〕オキサゾール、ナフト〔2,3-d〕オキサゾール、5-ニトロナフト〔2,1-d〕オキサゾール)、などが挙げられ、本発明は置換もしくは無置換のベンゾオキサゾール核を有する場合に、特に効果がある。

【0016】Qで表される置換されていてもよいアルキル基としては例えば、炭素数1~18、好ましくは1~7、特に好ましくは1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基)、置換アルキル基(例えばアラルキル基(例えばベンジル基、2-フェニルエチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基)、カルボキシアルキル基(例えば、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、カルボキシメチル基)、アルコキシアルキル基(例えば、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基)、スルホアルキル基(例えば、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、3-スルホプロポキシエトキシエチル基)、スルファトアルキル基(例えば、3-スルファトプロピル基、4-スルファトブチル基)、複素環置換アルキル基(例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-モルホリノエチル基)、2-アセトキシエチル基、カルボメトキシメチル基、2-メタンスルホニルアミノエチル基、アリル基)があり、Qは水素原子でもよい。Qで表される置換基として好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1~3のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基)である場合に効果が大きい。

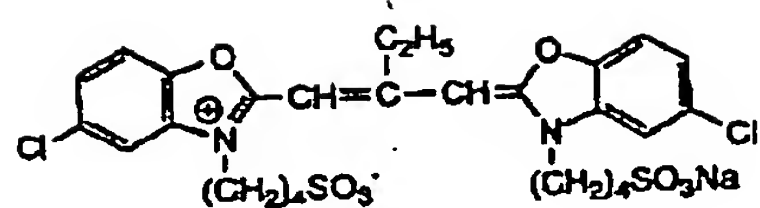
【0017】以下に、一般式(1)で表される色素の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。(尚、電荷均衡対イオンは記載を省略している。可能ないかなる対イオンが存在してもよい。)

【0018】

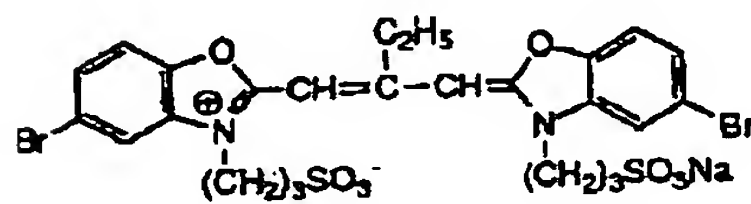
【化6】

7

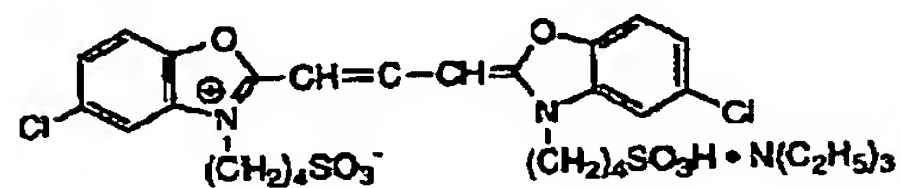
I-1



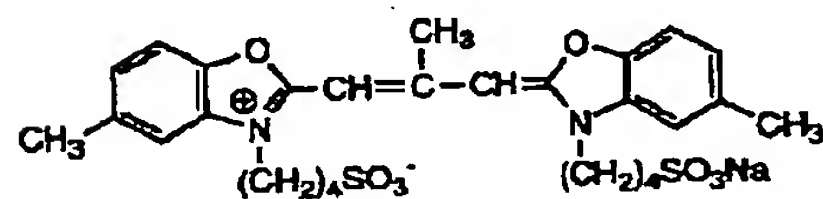
I-2



I-3



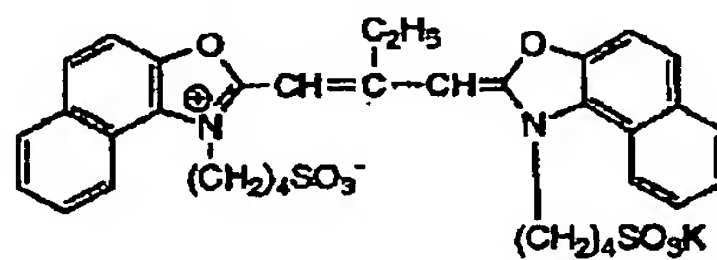
I-4



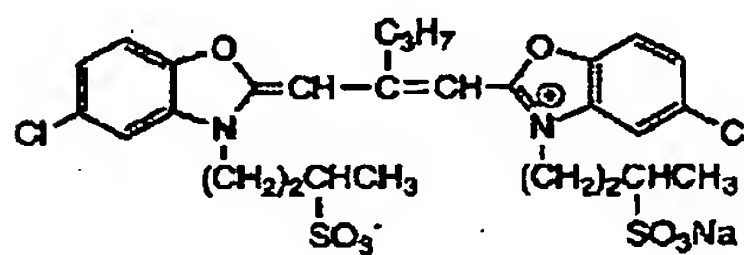
【0019】

* * 【化7】

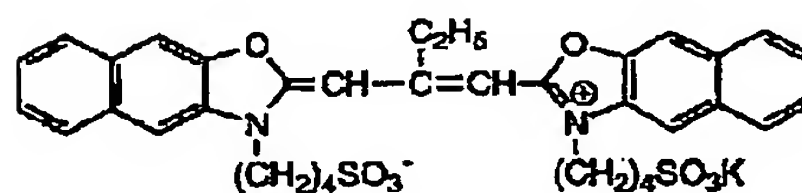
I-5



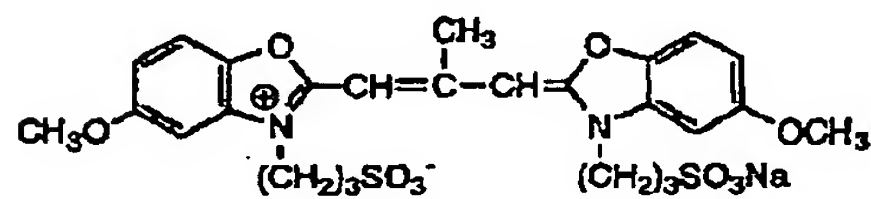
I-6



I-7



I-8

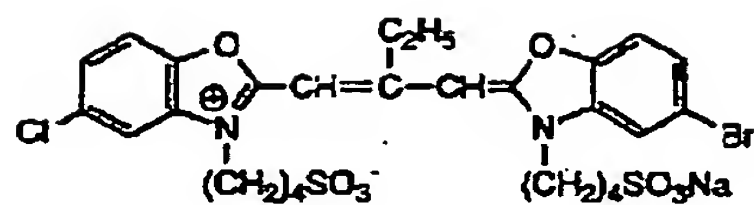


【0020】

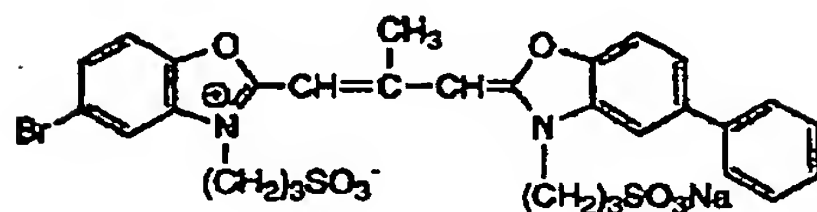
【化8】

9

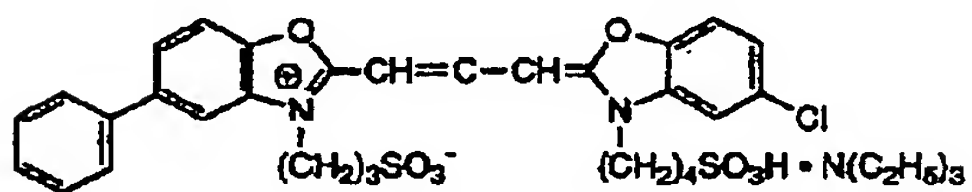
I-9



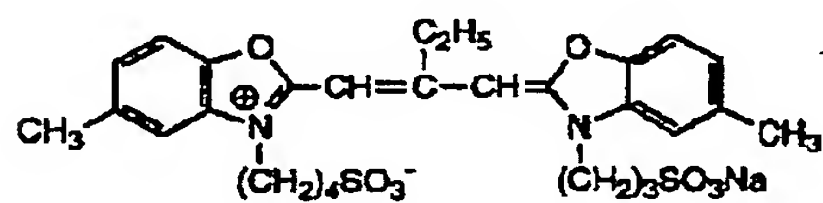
I-10



I-11



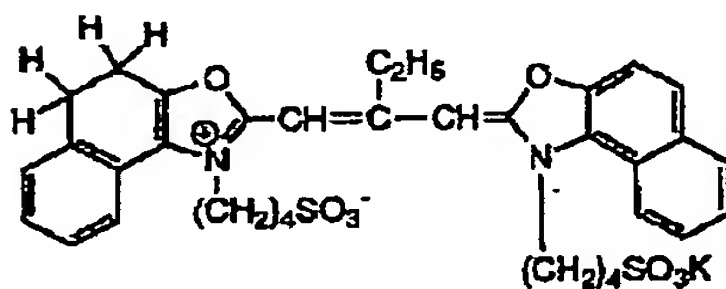
I-12



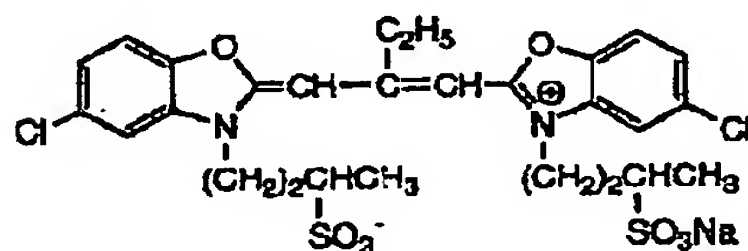
【0021】

* * 【化9】

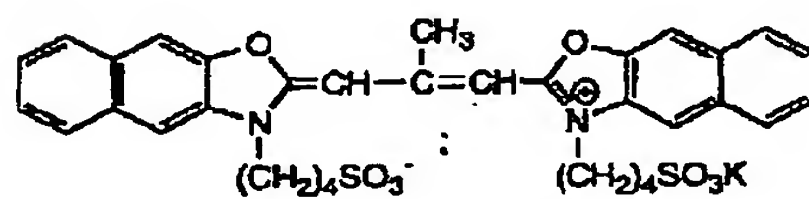
I-13



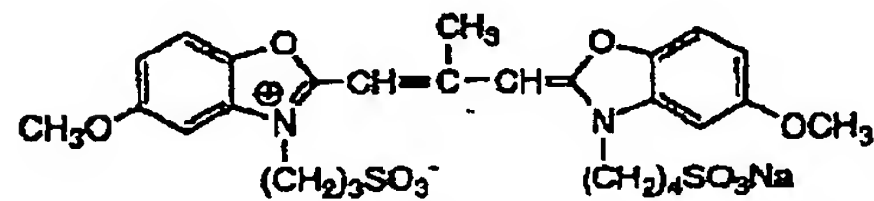
I-14



I-15



I-16



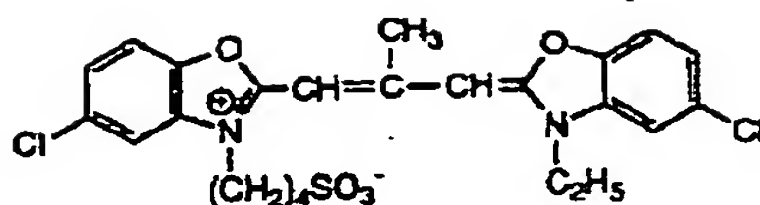
【0022】

【化10】

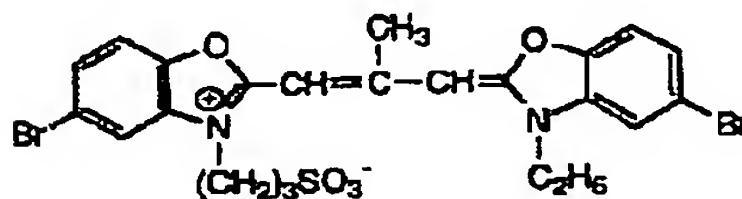
11

12

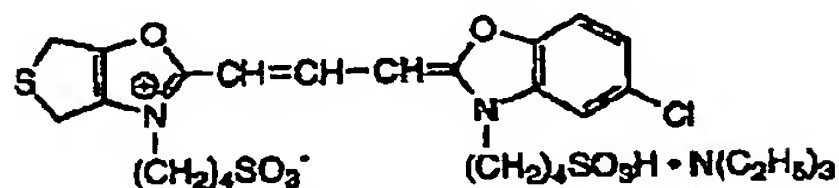
I-17



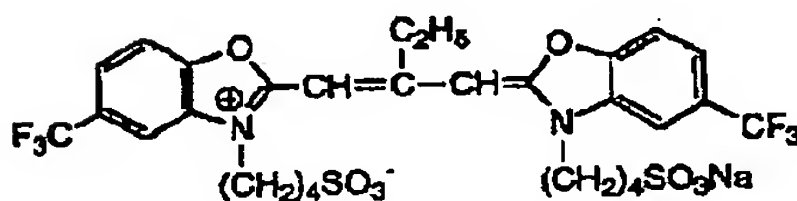
I-18



I-19



I-20



【0023】本発明の一般式(1)の化合物の添加時間としては化学増感工程以前であればどのように行っても良い。具体的には、ハロゲン化銀粒子形成時に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤脱塩工程で添加する方法、ハロゲン化銀乳剤化学熱成(化学増感)工程直前に添加する方法、ハロゲン化銀乳剤化学熱成時に添加する方法などがあるが、好ましくは、後述する金増感剤、カルコゲン増感剤の添加以前、すなわちこれらの化合物による化学増感前に一般式(1)の化合物を添加する。また、一般式(1)の化合物を25℃以上55℃未満の温度で添加したのち添加温度より昇温して化学熱成を行うことで各ハロゲン化粒子に均一につけることも可能である。

【0024】本発明に用いる一般式(1)で表される分光増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に含有させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、或いは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、米国特許第3,469,987号明細書等に記載のように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号等に記載のように、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、特公昭44

-27555号、特公昭57-22091号等に記載されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号、米国特許第4,006,025号明細書等に記載のように、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102733号、特開昭58-105141号に記載のように、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。

【0025】本発明においては、一般式(1)の化合物の添加量は銀1モルあたり 0.2×10^{-3} モル以上 1.5×10^{-3} モル以下である。より好ましくは、 0.2×10^{-3} モル以上 1.2×10^{-3} モル以下であり、 0.3×10^{-3} モル以上 1.2×10^{-3} モル以下が特に好ましい。一般式(1)の色素は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

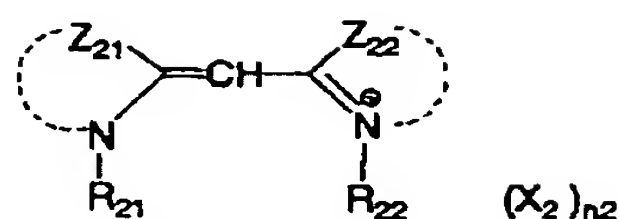
【0026】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤粒子は、下記一般式(11)の化合物の存在下で化学増感される。

【0027】

【化11】

13

一般式 (II)



【0028】一般式 (I I) 中、 Z_{21} および Z_{22} は各々ベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、ナフトセレナゾール核、チアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、セレナゾール核、セレナゾリン核、ビリジン核、ベンズイミダゾール核またはキノリン核を完成するのに必要な非金属原子群を表す。 R_{21} および R_{22} は各々アルキル基またはアラルキル基を表す。 X_2 は電荷バランス対イオンであり、 n_2 は0または1を表す。ここで、一般式 (I I) がラジカル体となる場合には、好ましくは、 Z_{21} 、 Z_{22} で示される原子群または R_{21} 、 R_{22} に示される基から水素原子が1個離脱したものであり、特に R_{21} 、 R_{22} から水素原子が1個離脱したものが好ましい。また、一般式 (I I) において、置換基として酸化を有したもの（例えば R_{21} 、 R_{22} が酸基を有したアルキル基またはアラルキル基）においては、それ自体が一般式 (I I) で示される化合物となりうる。

【0029】一般式 (I I) において、 Z_{21} および Z_{22} で形成される複素環として好ましくは、ベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトオキサゾール核、ナフトチアゾール核、チアゾール核、またはオキサゾール核であり、さらに好ましくは、ベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、またはナフトオキサゾール核であり、最も好ましくは、ベンゾオキサゾール核またはナフトオキサゾール核である。一般式 (I I) において、 Z_{21} または Z_{22} で形成される複素環は少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、その置換基としてはハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨ素）、ニトロ基、アルキル基（好ましくは炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、フェネチル基）、アリール基（例えばフェニル基）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~4のもの、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~5のもの、例えばエトキシカルボニル基）、ヒドロキシ基、シアノ基等を挙げることができる。

【0030】一般式 (I I) で Z_{21} および Z_{22} に関し、ベンゾチアゾール核としては、例えばベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5-ニトロベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-ブロモベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-カルボキシベ

14

ンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-フルオロベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5-トリフルオロメチルベンゾチアゾール、などを、ナフトチアゾール核としては例えば、ナフト〔1, 2-d〕チアゾール、ナフト〔2, 1-d〕チアゾール、ナフト〔2, 3-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔2, 3-d〕チアゾール、などを、ベンゾセレナゾール核としては例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾセレナゾールなどを、ナフトセレナゾール核としては例えば、ナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、ナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、などを、チアゾール核としては例えば、チアゾール核、4-メチルチアゾール核、4-フェニルチアゾール核、4, 5-ジメチルチアゾール核、などを、チアゾリン核としては例えば、チアゾリン核、4-メチルチアゾリン核などが挙げられる。

【0031】一般式 (I I) において Z_{21} および Z_{22} に関し、ベンゾオキサゾール核としては例えば、ベンゾオキサゾール核、5-クロロベンゾオキサゾール核、5-メチルベンゾオキサゾール核、5-ブロモベンゾオキサゾール核、5-フルオロベンゾオキサゾール核、5-フェニルベンゾオキサゾール核、5-メトキシベンゾオキサゾール核、5-エトキシベンゾオキサゾール核、5-トリフルオロメチルベンゾオキサゾール核、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール核、5-カルボキシベンゾオキサゾール核、6-メチルベンゾオキサゾール核、6-クロロベンゾオキサゾール核、6-メトキシベンゾオキサゾール核、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール核、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール核などを、ナフトオキサゾール核としては例えば、ナフト〔2, 1-d〕オキサゾール核、ナフト〔1, 2-d〕オキサゾール核、ナフト〔2, 3-d〕オキサゾール核、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕オキサゾール核、などを挙げることができる。さらに Z_{21} および Z_{22} に関し、オキサゾール核としては例えば、オキサゾール核、4-メチルオキサゾール核、4-フェニルオキサゾール核、4-メトキシオキサゾール核、4, 5-ジメチルオキサゾール核、5-フェニルオキサゾール核または4-メトキシオキサゾール核などを、ビリジン核としては例えば2-ビリジン核、4-ビリジン核、5-メチル-2-ビリジン核、3-メチル-4-ビリジン核などを、またキノリン核としては例えば、2-キノリン核、4-キノリン核、3-メチル-2-キノリン核、5-エチル-2-キノリン核、8-フルオロ-2-キノリン核、6-メトキシ-2-キノリン核、8-クロロ-4-キノリン核、8-メチル-4-キノリン核、などを挙げることができる。

【0032】一般式 (I I) において、 R_{21} および R_{22}

で表されるアルキル基は無置換および置換アルキル基を含み、無置換アルキル基としては、炭素原子の数が18以下、特に8以下が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクタデシル基などが挙げられる。また、置換アルキル基としては、アルキル部分の炭素原子の数が6以下のものが好ましく、特に炭素原子の数が4以下のものが好ましく、例えば、スルホ基で置換されたアルキル基（スルホ基はアルコキシ基やアリール基等を介して結合していてもよい。例えば2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホブチル基、4-スルホブチル基、2-(3-スルホプロポキシ)エチル基、2-[2-(3-スルホプロポキシ)エトキシ]エチル基、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル基、*p*-スルホフェニル基、*p*-スルホフェニルプロピル基、など）、カルボキシ基で置換されたアルキル基（カルボキシ基はアルコキシ基やアリール基等を介して結合していてもよい。例えば、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、など）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、など）アシロキシアルキル基（例えば、2-アセトキシエチル基、3-アセトキシプロピル基、など）、アルコキシアルキル基（例えば2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、など）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えば、2-メトキシカルボニルエチル基、3-メトキシカルボニルプロピル基、4-エトキシカルボニルブチル基、など）、ビニル基置換アルキル基（例えばアリル基、など）、シアノアルキル基（例えば2-シアノエチル基など）、カルバモイルアルキル基（例えば2-カ

*ルバモイルエチル基など）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル基、3-フェノキシプロピル基など）、またはアラルキル基（例えば2-フェネチル基、3-フェニルプロピル基など）などが挙げられる。

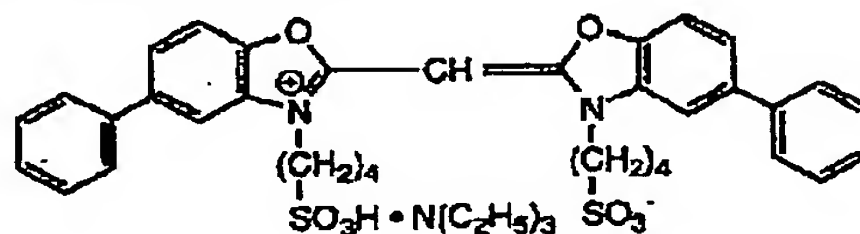
【0033】 R_{11} 、 R_{12} で示される置換基としては、特に、少なくとも一方がスルホ基もしくはカルボキシ基を有したアルキル基であることが好ましい。電荷バランス対イオン X_1 は、複素環中の四級アンモニウム塩で生じた正電荷を相殺することができる任意の陰イオンであり、例えば、臭素イオン、塩素イオン、沃素イオン、*p*-トルエンスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、チオシアニオンなどである。この場合 n_1 は1である。複素環四級アンモニウム塩がさらにスルホアルキル置換基のような陰イオン置換基を含む場合は、塩はベタインの形をとることができ、その場合には対イオンは必要なく、 n_1 は0である。複素環四級アンモニウム塩が2個の陰イオン置換基、例えば2個のスルホアルキル基を有する場合には、 X_1 は陰イオン性対イオンであり、例えばアルカリ金属イオン（ナトリウムイオン、カリウムイオンなど）やアンモニウム塩（トリエチルアンモニウム）などが挙げられる。

【0034】一般式（I）で示される化合物の具体例を以下に示す。但し本発明は以下の化合物に限定されるものではない。（尚、電荷均衡対イオンは記載を省略している。可能ないかなる対イオンが存在してもよい。）

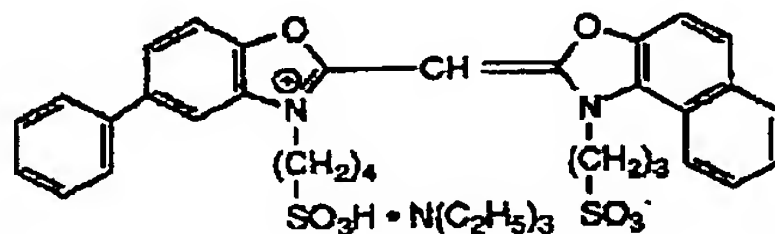
【0035】

【化12】

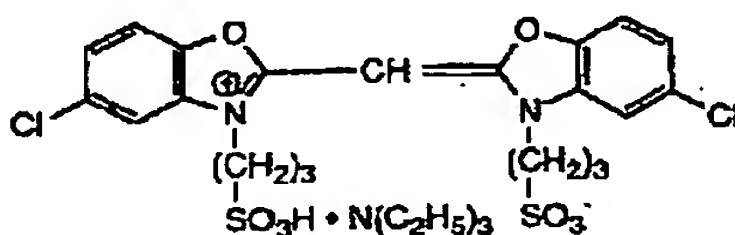
II-1



II-2



II-3



【0036】

【化13】

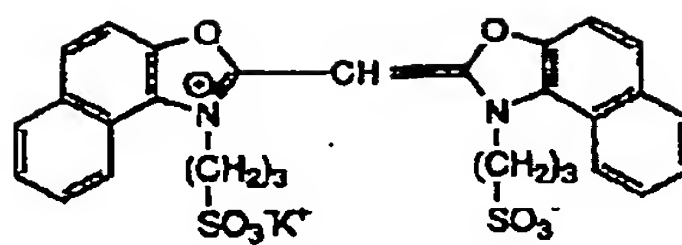
(10)

特開2003-295374

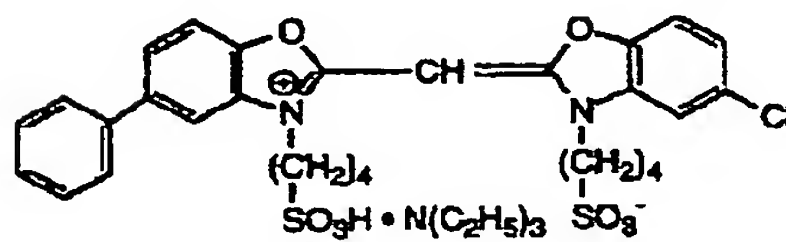
17

18

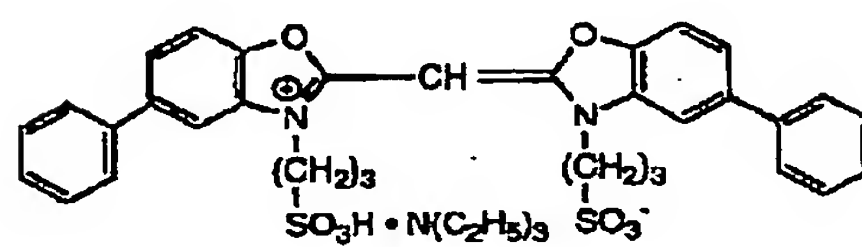
II-4



II-5



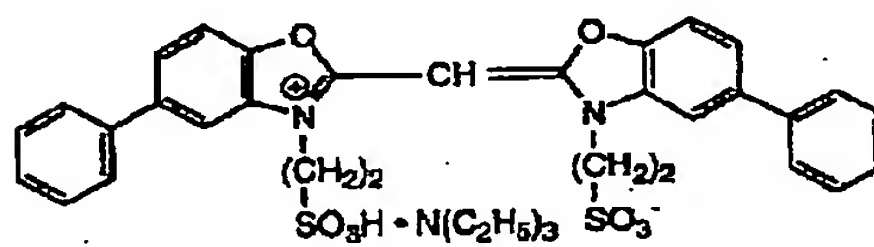
II-6



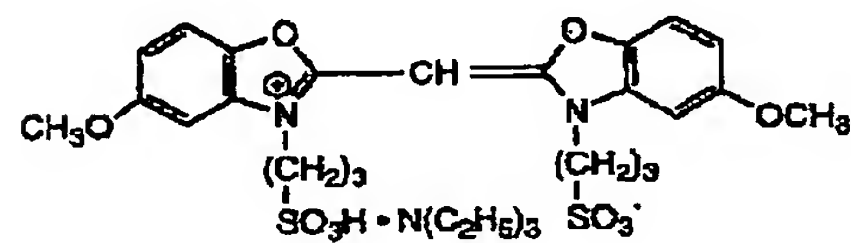
[0037]

* * [化14]

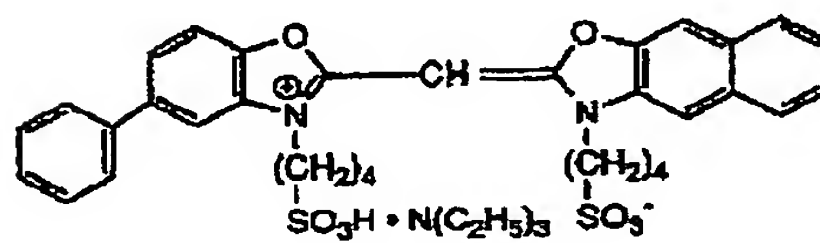
IV-7



IV-8



IV-9

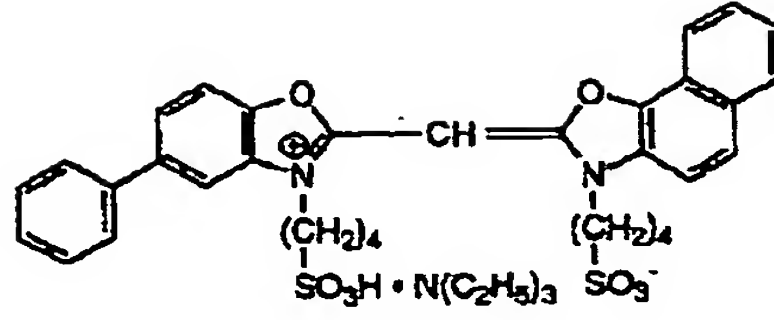


[0038]

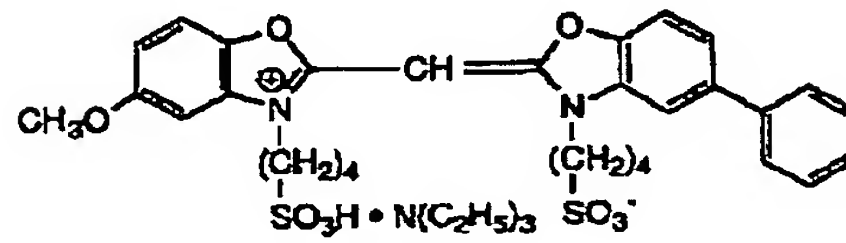
[化15]

19
II-10

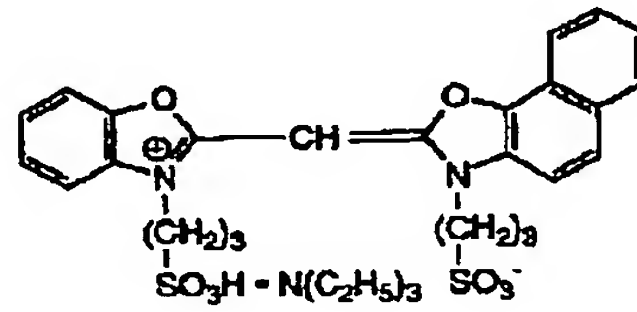
20



II-11

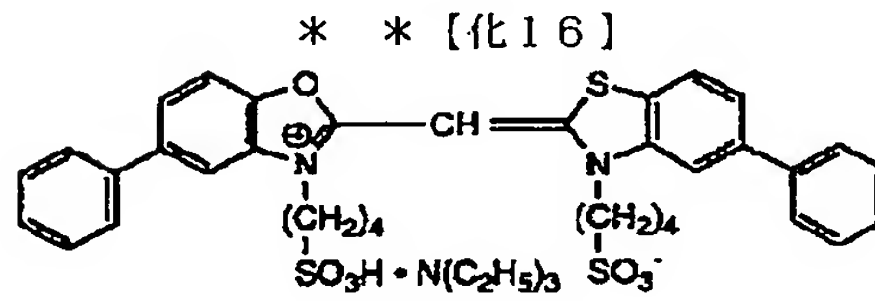


II-12

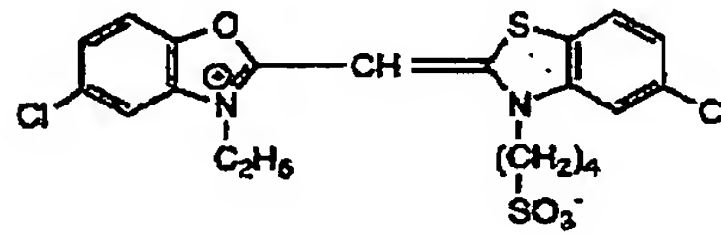


【0039】

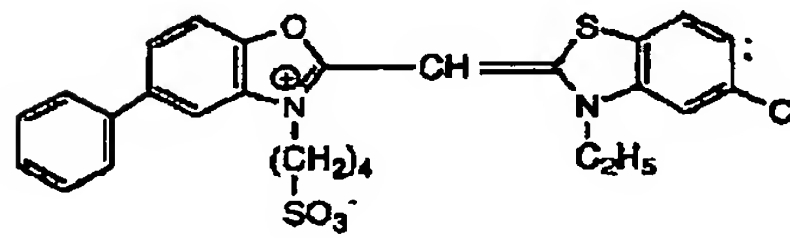
II-13



II-14

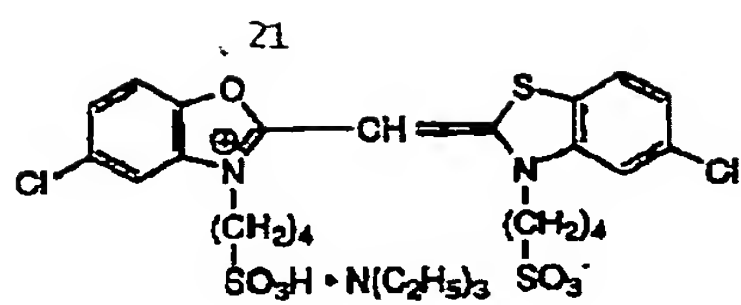


II-15



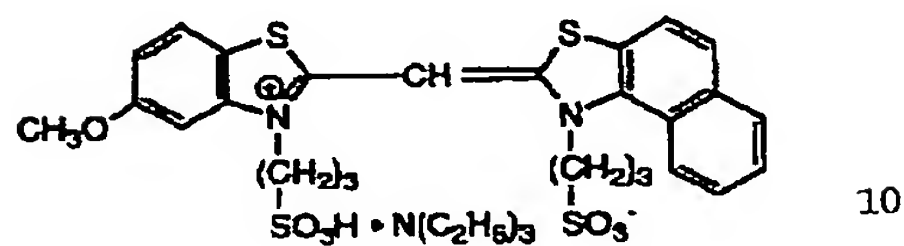
【0040】
【化17】

II-16

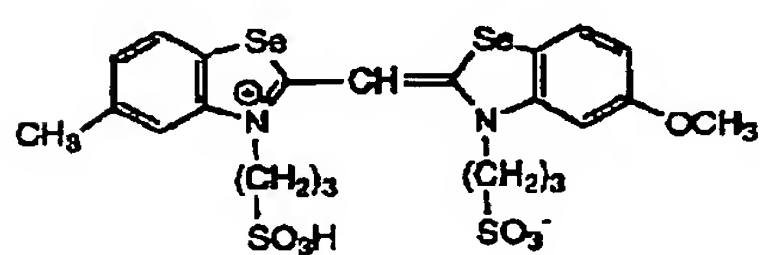


* [0041]
[化18]

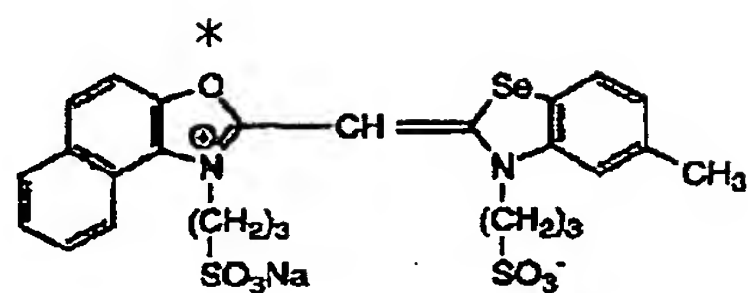
II-17



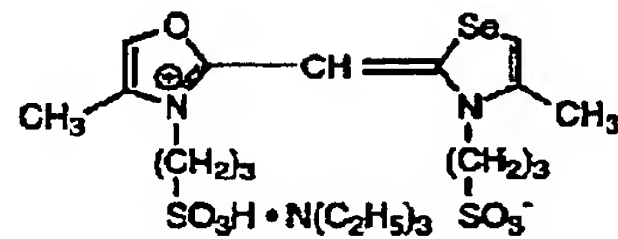
II-18



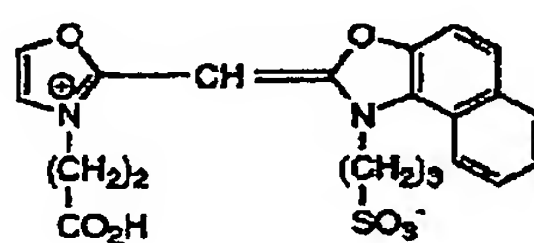
II-19



II-20



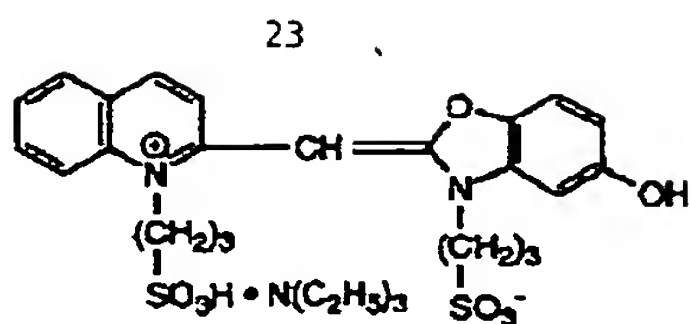
II-21



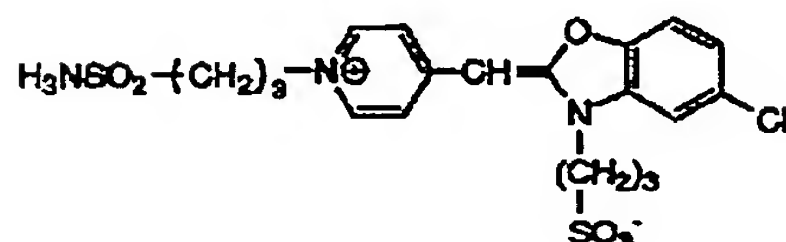
[0042]

[化19]

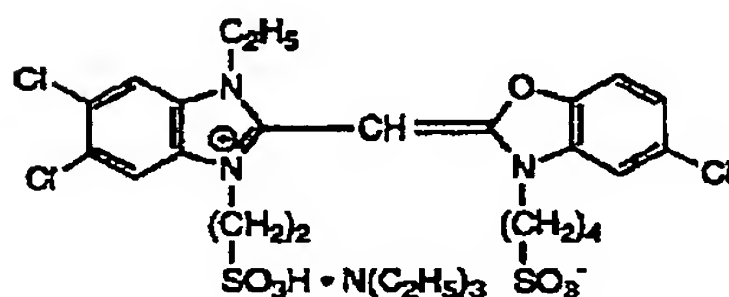
II-22



II-23



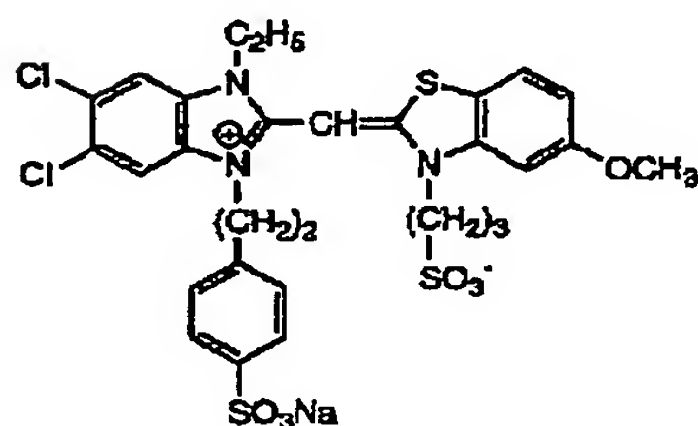
II-24



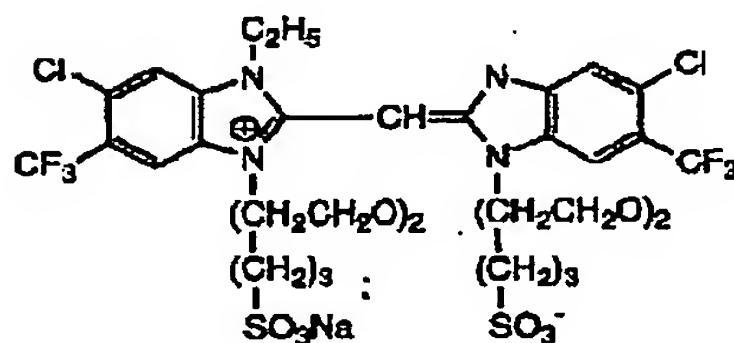
【0043】

【化20】

II-25



II-26



【0044】本発明に用いる一般式(Ⅰ)で表される分光増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に含有させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、或いは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、米国特許第3,469,987号明細書等に記載のように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方

24

法、特公昭46-24185号等に記載のように、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、特公昭44-27555号、特公昭57-22091号等に記載されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号、米国特許第4,006,025号明細書等に記載のように、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102733号、特開昭58-105141号に記載のように、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。

【0045】一般式(Ⅰ)で表される色素を添加する時期は、化学増感前であれば、粒子形成工程、水洗工程、分散工程のいずれでも良いが、後述する金増感剤、カルコゲン増感剤の添加以前が好ましく、金増感剤、カルコゲン増感剤の添加以前および化学増感終了後塗布直前に分割して、添加することが最も好ましい。

【0046】本発明の一般式(Ⅰ)の化合物の添加量としては、銀1モル当たり 0.1×10^{-3} モル以上 10×10^{-3} モル未満が好ましく、 0.2×10^{-3} モル以上 3.0×10^{-3} モル未満がさらに好ましく、 0.2×10^{-3} モル以上 2.5×10^{-3} モル以下が特に好ましい。

【0047】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には上記に挙げた一般式(Ⅰ)および一般式(Ⅰ)に加え、さらに分光増感色素を併用して用いることができる。併用して使用できる分光増感色素としては、例えばシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素等が挙げられる。特に有用な分光増感色素は、シアニン色素、メロシアニン色素および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核として、シアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、セレナゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核、テルラゾール核等；これらの核に脂環式炭化水素環が縮合した核；および、これらの核に芳香族炭化水素環が縮合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、キノリン核、ベンゾテルアゾール核等が適用できる。これらの複素環核は

炭素原子上に置換されてもよい。

【0048】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素には、ケトメチレン構造を有する核として、通常メロシアニン色素に利用される核のいずれをも適用できる。特に有用な核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核、2-チオセレナゾリジン-2, 4-ジオン核等の5員、6員の複素環核等を適用することができる。

【0049】増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は、米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 614, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報等に記載されている。

【0050】さらにまた、これらの増感色素は、それ自身分光増感作用を示さない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって増感色素と組合せることによって分光増感の著しい増加を示す、いわゆる強色増感剤と称せられて知られている如何なる化合物と組み合わせて用いてもよい。強色増感剤の代表例としては、特開昭59-142541号公報等に記載のビスピリジニウム塩化合物、特公昭59-18691号公報等に記載のスチルベン誘導体、特公昭49-46932号公報等に教示されている臭化カリウム、ヨウ化カリウム等の水溶性臭化物、水溶性ヨウ化物、米国特許第3, 743, 510号明細書等に記載の芳香族化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、カドミウム塩類、アザインデン化合物等が挙げられる。分光増感色素は化学熟成後、または化学熟成前に乳剤に添加される。本発明のハロゲン化銀粒子に対しては、分光増感色素は化学熟成中または化学熟成以前（例えば、粒子形成時、物理熟成時）に添加されることが、最も好ましい。

【0051】本発明のハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀等のいずれのハロゲン化銀組成を有するものであってもよい。高感度を得られという点では沃臭化銀であることが好ましく、定着性がよいという点では塩化銀、塩臭化銀が好ましく用いられる。ただし、沃化銀含有量については1モル%以下、好ましくは0モル%以上0.45モル%以下である。

【0052】本発明のハロゲン化銀乳剤について、ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の平均は、すべてのハロゲン化銀粒子の平均値として計算される。円相当径の平均は好ましくは0.1 μm 以上3.0 μm 以下であるが、特に0.1 μm 以上2.5 μm 以下がより好ましく、さらに0.3 μm 以上2.5 μm 以下が最も好ましい。

【0053】ハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、平板状ハロゲン化銀粒子が必須に含まれるが、立方体、八面体、十四面体のような等方的に成長したもの、あるいは球形のような多面的結晶型のものを併用してもよい。平板状ハロゲン化銀粒子は、平行な双晶面を有し{111}面を主平面とする平板状粒子のもの、{100}面を主平面とする平板状粒子であってもよい。

【0054】本発明における平板状ハロゲン化銀粒子について詳細に説明する。平板状ハロゲン化銀粒子の厚みとしては0.05 μm 以上0.25 μm 以下が好ましく、0.05 μm 以上0.2 μm 以下がより好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子のアスペクト比に関しては1粒子の投影面積の円相当径をその粒子の厚みで割った値として定義され、本発明では平均アスペクト比が12以上である。好ましくは、12以上30以下であり、さらに12以上25以下の範囲では銀色調が良好で、単位現像銀量当たりの光学濃度が高いという点で最も好ましい。アスペクト比12以上の平板状ハロゲン化銀粒子の割合は、好ましくはその投影面積の和が全粒子の投影面積の和に対して50%以上100%以下であり、さらに好ましくは70%以上100%以下、最も好ましいのは90%以上100%以下である。

【0055】平板状ハロゲン化銀粒子の製法としては、当業界で知られた方法を適宜、組合せることにより成し得る。本発明の平行な双晶面を有し{111}面を主平面とする平板状粒子は、特開昭58-127927号、特開昭58-113927号、特開昭58-113928号に記載された方法等を参照すれば容易に調製できる。また、 pBr 1.3以下の比較的低 pBr 値の雰囲気中で平板状粒子が重量で40%以上存在する種晶を形成し、同程度の pBr 値に保ちつつ銀およびハロゲン溶液を同時に添加しつつ種晶を成長させることにより得られる。この粒子成長過程において、新たな結晶核が発生しないように銀およびハロゲン溶液を添加することが望ましい。平板状ハロゲン化銀粒子の大きさは、温度調節、溶剤の種類や量の選択、粒子成長時に用いる銀塩、およびハロゲン化物の添加速度等をコントロールすることにより調整できる。

【0056】さらに本発明において、平板状ハロゲン化銀粒子の中でも単分散六角平板状粒子はとりわけ有用な粒子である。単分散六角平板状粒子の構造および製造方法の詳細は特開昭63-151618号に記載されているとおりである。

【0057】本発明において好ましいハロゲン化銀乳剤について、結晶構造は一樣なものでもよいが、内部と外部が異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、粒子形成中に還元増感銀核を含んでいることが好ましい。

【0058】本発明において、英国特許第635841号、米国特許第3622318号に記載されているような、いわゆるハロゲン変換型（コンバージョン型）の粒子は特に有効に利用しうるものである。ハロゲン変換量は銀量に対し0.05モル%～0.45モル%が好ましく、特に0.1モル%～0.3モル%がより好ましい。

【0059】沃臭化銀乳剤においては、内部および／または表面に高ヨード層を有する構造の粒子が特に好ましい。また本発明において好ましい平板状ハロゲン化銀粒子の表面を高ヨード型にコンバージョンすることにより、より高感度なハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0060】上記方法でハロゲン変換を行う際に、ハロゲン化銀溶剤を存在させる方法は特に有効である。好ましい溶剤としては、チオエーテル化合物、チオシアン酸塩、4置換チオ尿素が挙げられる。中でもチオエーテル化合物とチオシアン酸塩は特に有効であり、チオシアン酸塩はハロゲン化銀1モル当たり0.5g～5g、チオエーテルは0.2g～3gの使用が好ましい。

【0061】本発明に用いるハロゲン化銀は、塩化銀含有率が20モル%以上であり、全投影面積の50%以上が{100}面を主平面に持つ平板状粒子であることがさらに好ましい。{100}面を主平面に持つ平板状粒子については、特開平5-281640号、特開平5-313273号、特開平6-59360号、特開平6-308648号、特開平6-308649号、特開平7-146522号、特開平7-104430号、特開平7-225441号、特開平8-12954号、特開平8-122953号、特願平8-96883号に記載された方法等を参照することで調製できる。{100}面を主平面に有する平板状粒子の核の形成については、特開平5-204073号、特開昭51-88017号、特開昭63-24238号、特開平7-146522号、特願平6-262590号等に述べられている。本発明においては、これらの特許文献に記載されている核形成方法を任意に用いることができる。

【0062】本発明のハロゲン化銀粒子の成長方法としては、これまで知られているあらゆる方法を用いることができる。すなわち、反応容器に効率の良い攪拌のもとに銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を添加する。具体的方法としては、P. Glafkides著 *Chemie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Pre

ss刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

【0063】同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀が生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。また、英国特許1535016号明細書、特公昭48-36890号、同52-16364号各公報等に記載されているような、硝酸銀やハロゲン化アルカリ水溶液の添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法や、米国特許4242445号明細書、特開昭55-158124号公報等に記載されているような水溶液濃度を変化させる方法を用いて臨界過飽和度を越えない範囲において速く成長させることも好ましい。

【0064】本発明の粒子が{100}面を主平面に持つ場合には、平板状粒子の成長は、新核が生じ、かつ新核が臨界微粒子まで成長しない添加速度でAg⁺塩およびハロゲン塩を添加して行う事が好ましい。新核は、

{100}平板状粒子数に対し、粒子数で2倍以上存在していることが好ましく、5倍以上存在していることが更に好ましく、10倍以上存在していることが特に好ましい。ここで、新核の発生が起こることが好ましいのは、新核の発生により平板状粒子の溶解が起こらず、粒子の異方成長性が保持できるからである。また、新核の発生により系の過飽和度が低下することも、粒子の異方成長性が保持される要因となっている。新核の発生、新核の数、および臨界微粒子サイズ以上の粒子発生していないことは、試料作成時に遠心分離を行わない試料の直接法TEMで確認することができる。この新核の発生および新核が臨界微粒子サイズまで成長しない添加速度は、添加ハロゲン組成、pH、pAg、ゼラチン種、ゼラチン濃度、温度、AgX溶剤濃度、{100}平板状粒子サイズ等で変化する。そのため成長の様々なタイミングでトライアンドエラー法で決定する必要がある。通常、条件を満たす添加速度は、pCl値が大きい程、広い添加速度の領域で実現することができる。また、この新核の発生は、好ましくは常に起こっていることが好ましいが、成長銀量の好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上の添加時のみ新核の発生がしていればよい。しかし、この場合もAg塩が添加されている時は、常に新核で生じた核が存在していなければならない。

【0065】本発明の粒子が{100}面を主平面に持つ場合には、平板状粒子の成長は、ハロゲン化銀微粒子存在下に物理熟成（微粒子が溶解し、基板粒子が成長する）により結晶成長させることも好ましく行われる。

【0066】微粒子乳剤添加法では0.15μm径以下、好ましくは0.1μm径以下、より好ましくは0.

0.6~0.006 μm 径のAgX微粒子乳剤を添加し、オストワルド熟成により平板状粒子を成長させる。微粒子乳剤は連続的に添加することもできるし、継続的に添加することもできる。微粒子乳剤は反応容器の近傍に設けた混合器でAgNO₃溶液とX⁻塩溶液を供給して連続的に調製し、ただちに反応容器に連続的に添加することもできるし、予め別の容器のバッチ式に調製した後に連続的もしくは継続的に添加することもできる。このような微粒子乳剤は液状で添加することもできるし、乾燥した粉末として添加することもできる。また乾燥粉末を添加直前に水と混合し、液状化して添加することもできる。添加した微粒子は20分以内に消失する態様で添加することが好ましく、10秒~10分がより好ましい。消失時間が長くなると、微粒子間で熟成が生じ、粒子サイズが大きくなるために好ましくない。従って一度に全量を添加しない方が好ましい。このような微粒子は多重双晶粒子を実質的に含まないことが好ましい。ここで多重双晶粒子とは、1粒子あたり、双晶面を2枚以上有する粒子を指す。実質的に含まないとは、多重双晶粒子数比率が5%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.1%以下を指す。更には1重双晶粒子をも実質的に含まないことが好ましい。更にはらせん転位を実質的に含まないことが好ましい。ここで実質的に含まないとは前記規定に従う。

【0067】この微粒子のハロゲン組成はAgCl、AgBr、AgBrI（I⁻含率は10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい）およびそれらの2種以上の混晶である。その他の詳細は特開平6-59360号の記載を参考にすることができる。微粒子の添加総量は、全ハロゲン化銀量の20%以上が必要であり、好ましくは、40%以上、さらに好ましくは、50%以上98%以下である。微粒子のCl含率は、10モル%以上が好ましく、より好ましくは50モル%以上100モル%以下が好ましい。

【0068】平板状ハロゲン化銀粒子の核形成の工程においては、米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第4,914,014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる粒子の核形成工程においてきわめて有効である。特にメチオニン含率が好ましくは0~50 $\mu\text{mol/g}$ 、より好ましくは0~40 $\mu\text{mol/g}$ のゼラチンを好ましく用いることができる。このようなゼラチンが熟成、成長時に用いられた場合、直径サイズ分布が揃ったより薄い平板状粒子が形成され、好ましい。本発明において特に好ましくは20℃から40℃の温度で低分子量の酸化処理ゼラチンの存在下で攪拌下、硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液と低分子量の酸化処理ゼラチンを一分以内に添加することである。この時、系のpBrは2

以上が好ましくpHは7以下が好ましい。硝酸銀水溶液の濃度は0.6モル/リットル以下の濃度が好ましい。ゼラチンは分子量が通常のものより小さいものが好ましく10000から50000が特に好ましい。アミノ基がフタル化またはコハク化またはトリメリット化に90%以上修飾されたゼラチンおよび/またはメチオニン含量を低下させた酸化処理ゼラチンは特に好ましく用いられる。

【0069】さらに、熟成工程においては、米国特許第5,254,453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第5,013,641号記載の高いpHでおこなうことが可能である。また、米国特許第5,147,771号、同第5,147,772号、同第5,147,773号、同第5,171,659号、同第5,210,013号ならびに同第5,252,453号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を熟成工程もしくは後の成長工程で添加することが可能である。本発明においては熟成工程は好ましくは60℃以上80℃以下の温度で行われる。核形成直後または熟成途中にpBrは2以下に下げることが好ましい。また核形成直後から熟成終了時まで追加のゼラチンが好ましくは添加される。特に好ましいゼラチンはアミノ基が95%以上コハク化またはトリメリット化に修飾されたものである。

【0070】微粒子添加による成長時のpHは、2.0以上が必要であるが6以上、10以下が好ましい。さらに好ましくはpH6以上9以下である。また、pClは1.0以上が必要であるが、1.6以上が好ましい。さらに好ましくは1.8以上3.0以下が好ましい。これらの成長条件は、特に{100}面を主平面とする平板状粒子において特に好ましいものである。

【0071】ここでpClとは、溶液中のCl⁻イオンの活量[Cl⁻]に対し

$$pCl = -\log [Cl^-]$$

で定義される。T. H. James 著 THE THEORY OF THE RHOTOGGRAPHIC PROCESS 第4版 第1章に詳しく述べられている。

【0072】pHが、2.0以下になってしまうと、例えば{100}面を主平面にもつ平板状粒子の場合、横方向の成長が抑制され、アスペクト比が下がり、乳剤のカバーリングパワーは、低くなりがちで、かつ低感度化してしまう。pH2.0以上であると、横方向の成長速度が高くなり、高アスペクト比でカバーリングパワーも高い乳剤が得られるが、カブリが高く低感度化しやすい。pClが、1.0以下になると、例えば{100}面を主平面にもつ平板状粒子の場合、たて方向の成長が促進され、アスペクト比が低下し、乳剤のカバーリングパワーが低く、かつ低感化してしまう。pClが1.6以上になると高アスペクト比化してカバーリングパワーが増加するがカブリが高く低感化しやすい。このとき、

ハロゲン化銀微粒子により基板粒子を成長させるとpHが6.0以上および/またはpClが1.6以上でもカブリが低く、高感度でしかもより高アスペクト比で高カバーリングパワーとなる。

【0073】本発明の平板状粒子は、転位線を有するハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。平板状粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対し200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対し垂直方向から見た場合の各粒子についての転位の位置および数を求めることができる。

【0074】またハロゲン化銀粒子形成または物理熱成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩またはその錯塩などを共存させてもよい。

【0075】本発明における化学増感としては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感といったカルコゲン増感と、金増感を組み合わせて用いる。硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いることができる。具体的には、チオ硫酸塩(例えば、ハイポ)、チオ尿素類(例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素)、チオアミド類(例えば、チオアセトアミド)、ローダニン類(例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン)、フォスフィンスルフィド類(例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド)、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類またはポリスルフィド類(例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオン)、メルカプト化合物(例えば、シスチン)、ポリチオン酸塩、元素状硫黄などの公知の硫黄化合物および活性ゼラチンなども用いることができる。

【0076】セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-157

48号、特開平4-25832号、同4-109240号各公報、特開平4-271341号、同5-40324号各明細書に記載されている不安定セレン化合物を用いることができる。具体的には、コロイド状金属セレン、セレン尿素類(例えば、N, N-ジメチルセレン尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレン尿素、アセチルトリメチルセレン尿素)、セレンアミド類(例えば、セレンアセトアミド、N, N-ジエチルフェニルセレンアミド)、フォスフィンセレンド類(例えば、トリフェニルフォスフィンセレンド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレンド)、セレンフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリルセレンフォスフェート、トリ-n-ブチルセレンフォスフェート)、セレンケトン類(例えば、セレンベンゾフェノン)、イソセレンシアネート類、セレンカルボン酸類、セレンエステル類、ジアシルセレンド類などを用いればよい。また更に、特公昭46-4553号、同52-34492号各公報に記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレンシアン化カリウム、セレンアゾール類、セレンド類なども用いることもできる。

【0077】テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、カナダ特許800958号、英国特許第1, 295, 462号、同1, 396, 696号の各明細書、特開平4-204640号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号各明細書に記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。具体的には、テルロ尿素類(例えば、テトラメチルテルロ尿素、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素)、フォスフィンテルリド類(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ-ジフェニルフォスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、イソテルロシアネート類、テルロアミド類、テルロヒドラジド類、テルロエステル類(例えば、ブチルヘキシルテルロエステル)、テルロケトン類(例えば、テルロアセトフェノン)、コロイド状テルル、(ジ)テルリド類、その他のテルル化合物(ポタシウムテルリド、テルロペンタチオネートナトリウム塩)などを用いればよい。

【0078】金増感については、前述のP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている金塩を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロ

オーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンイドにくわえて米国特許第2,642,361号、同5,049,484号、同5,049,485号明細書などに記載の金化合物も用いることができる。また、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を加えてもよい。

【0079】本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学増感条件などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-8} ~ 10^{-3} モル、好ましくは、 10^{-7} ~ 5×10^{-3} モル程度を用いる。

【0080】本発明で用いられる金増感剤および貴金属増感剤の使用量は、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件に特に制限はないが、pAgとしては6~11が好ましく、より好ましくは7~10であり、pHとしては4~10が好ましく、温度としては40~95℃が、さらには45~85℃が好ましい。

【0081】還元増感については、前述のP. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている公知の還元性化合物を用いることができる。具体的には、アミノイミノメタンスルフィン酸（別名、二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例えば、ジメチルアミンボラン）、ヒドラジン化合物（例えば、ヒドラジン、p-トリルヒドラジン）、ポリアミン化合物（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン）、塩化第1スズ、シラン化合物、レダクトン類（例えば、アスコルビン酸）、亜硫酸塩、アルデヒド化合物、水素ガスなどを用いればよい。また高pHや銀イオン過剰（いわゆる銀熱成）の雰囲気還元増感を施してもよい。

【0082】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感工程において粒子の表面もしくはその一部がハロゲン変換されていてもよい。ハロゲン変換を施す方法としては、臭化カリウム、臭化ナトリウム等の水溶性臭化物塩、沃化カリウム等の水溶性沃化物塩等を単独もしくは組み合わせて用いることができ、それらを固体のまま、または水溶液、またはゼラチン分散物として添加することができる。また臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のハロゲン化銀微粒子を添加することも好ましく用いられ、それらは単独もしくは組み合わせて用いることもできる。微粒子で添加する場合の微粒子の平均球相当径は0.1μm以下のものが好ましく、0.05μm以下のものがより好ましい。また微粒子は、反応容器の近傍に設けた混合機で硝酸銀水溶液と任意の組成のハロゲン化アルカリ水溶液を供給して連続的に調整し、ただちに反応容器に添加することもできるし、予め別の容器でバッチ的に調整した後、に添加することもできる。またハロゲン化銀微粒子には必要によりイリジウム、ロジウム、白金等の重金属のイ

オンまたは化合物を含ませることも可能である。

【0083】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えばCdBr₂、CdCl₂、Cd(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Pb(CH₃COO)₂、K₃[Fe(CN)₆]、(NH₄)₃[Fe(CN)₆]、K₃IrCl₆、(NH₄)₃RhCl₆、K₄Ru(CN)₆などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0084】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0085】いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのような、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0086】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換させる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換させる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、また、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の

酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0087】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。

【0088】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトビリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に、4-ヒドロキシ-6-メチル（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。カブリ防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。

【0089】本発明において化学増感終了前に核酸または、その分解生成物を共存させて化学増感することも好ましい。核酸またはその分解生成物については特開昭62-67541号記載のものを用いることができる。本発明に用いられる核酸としては、デオキシリボ核酸（D

NA）およびリボ核酸（RNA）を包含し、また、核酸分解物としては分解途中のものやアデニン、グアニン、ウラシル、シトシンおよびチミン等の単体が挙げられる。特にアデニンが好ましい核酸分解生成物として挙げられる。これらは単独であるいは組み合わせて用いることができる。この場合核酸と核酸分解生成物とを組み合わせ用いても良いことはもちろんである。この核酸またはその分解生成物の添加量は核酸分解生成物の種類により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり20mq以上、好ましくは100mq~1gの範囲である。これらの核酸あるいは核酸分解生成物は、前述のように単独でもあるいは2種類以上組み合わせて用いる場合の添加量の合計は前述の量で十分である。

【0090】本発明の感光材料には、画像を鮮明にする目的で、必要に応じてクロスオーバー光カット層を感光性乳剤層と支持体の間に設けることができる。クロスオーバー光カット層には、感光波長域に応じた染料を添加する。染料は、現像処理後に有害な吸収を残さないものであればどのようなものでも使用できる。染料を固体微粒子分散状態で添加する方法は、特開平2-264936号、特開平3-210553号、特開平3-210554号、特開平3-238447号、特開平4-14038号、特開平4-14039号、特開平4-125635号、特開平4-338747号、特開平6-27589号等に記載されている。使用できる染料は、例えば、特開平4-211542号記載の一般式（I）~（V II）の染料、化合物例I-1~I-37、II-1~II-6、III-1~III-36、IV-1~IV-16、V-1~V-6、VI-1~VI-13、VII-1~VII-5。特開平8-73767号記載の一般式（1）の染料、化合物例1~6。特開平8-87091号記載の一般式（VIII）~（XII）の染料、化合物例VIII-1~VIII-5、IX-1~IX-10、X-1~X-21、XI-1~XI-6、XII-1~XII-7。

【0091】これらの他に、公知の染料を媒染剤に吸着させる方法、公知の染料をオイルに溶解し油滴状に乳化分散する方法、特開平3-5748号記載の染料を無機物表面に吸着させる方法、特開平2-298939号記載の染料をポリマーに吸着させる方法等も利用することができる。クロスオーバー光カット層の、感光材料への添加方法は、各明細書に記載されているものが利用できる。

【0092】本発明の感光材料には、感光材料の位置検出の目的で、染料を添加してもよい。染料は、検出用センサーの感度極大波長に応じた吸収スペクトルを有することが望ましく、現像処理後に有害な吸収を残さないものであればどのようなものでも使用できる。好ましくは、700nm~1400nmに吸収極大を有する染料またはその微粒子分散物が使用される。例えば、

（1）処理時に脱色させる水溶性染料としては、特開平

3-211542号記載の一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のシアニン染料、ビリリウム染料およびアミニウム染料、化合物例Ⅰ-1～Ⅰ-6、Ⅱ-1～Ⅱ-4、Ⅲ-1～Ⅲ-4、Ⅳ-1～Ⅳ-5。

【0093】(2)処理時に脱色させる固体微粒子分散染料としては、特開平3-138640号記載の一般式(Ⅰ)～(Ⅳ)のシアニン染料、ビリリウム染料およびアミニウム染料、化合物例Ⅰ-1～Ⅰ-28、Ⅱ-1～Ⅱ-10、Ⅲ-1～Ⅲ-6、Ⅳ-1～Ⅳ-7。

【0094】(3)処理時に脱色させない染料としては、特願平6-227983号記載の一般式(Ⅰ)ないし一般式(Ⅱ)のカルボキシル基を有するトリカルボシアニン染料、化合物例1～33。特願平6-279297号記載の一般式(Ⅰ)ないし一般式(Ⅱ)のカルボキシル基を有するテトラカルボシアン染料、化合物例1～19。特願平7-208569号記載の一般式(Ⅰ)～一般式(3)の酸基を有しないシアニン染料、化合物例1～63。特願平7-135118号記載の一般[1]のレーキ型シアニン染料、化合物例No.1～No.37。

【0095】これらの他に、特開昭62-299959号記載のビリリウム染料、特開昭63-131135号記載の光散乱粒子、特開平1-266536号記載のシアニン染料、特開平2-282244号記載のオキソノール染料の固体微粒子分散物、特開平3-136038号記載のホロポーラ型シアニン染料、特開平7-253639号記載のポリマー型シアニン染料、特開平7-113072号記載のスズドープ酸化インジウム(ITO)粉末、特願平7-151380号記載のYb³⁺化合物も利用することができる。

【0096】感光材料の位置検出を目的とする染料の、感光材料への添加方法は、各明細書に記載されているものが利用できる。

【0097】本発明の感光材料には、銀画像の色調を改良する目的で、染料を添加してもよい。染料は、ピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料およびインドフェノール染料などの中から、所定の吸収極大波長を有するものが選択される。中でも特開平5-34858号記載の一般式(Ⅰ)のアントラキノン染料、特開平4-247449号記載の一般式(Ⅰ)および特開平4-296845号記載の一般式(Ⅰ)のアゾメチン染料、特開平5-43809号記載の一般式(Ⅰ)に含まれるインドアニリン染料および特開平5-341441号記載のアゾ染料が有用である。

【0098】アントラキノン染料として具体的に、特開平5-341441号記載の化合物1～9、特開平5-165147号記載の化合物3-6～3-18および3-23～3-38を使用することができる。アゾメチン染料として具体的に、特開平5-341441号記載の

化合物17～46を使用することができる。インドアニリン染料として具体的に、特開平5-289227号記載の化合物11～19、特開平5-341441号記載の化合物47および特開平5-165147号記載の化合物2-10～2-11を使用することができる。アゾ染料として具体的に、特開平5-341441号記載の化合物10～16を使用することができる。銀画像の色調の改良の目的とする染料の、感光材料への添加方法は、各明細書に記載されているものが利用できる。

10 【0099】本発明の感材においては、コロイド状シリカを含有することができる。コロイド状シリカとは平均粒径が1～1000nm、好ましくは5～500nm、さらに好ましくは5～100nmでありその主成分は二酸化珪素からなり、少量成分としてアルミナ、あるいはアルギン酸ナトリウムなどを含んでいてもよい。コロイド状シリカの具体例としては、日産化学(株)(日本、東京)の商品名でスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックスC、スノーテックスO等が挙げられる。

20 【0100】本発明の感材においてコロイド状シリカを含有する層は、表面保護層、中間層、ハロゲン化銀乳剤層、アンチハレーション層、下塗り層、フィルター層、バック層など任意の親水性コロイド層でもよいが、特に耐圧力性を目的とする場合においては、表面保護層、またはハロゲン化銀乳剤層に含有することが好ましい。コロイド状シリカの含有量としては、含有される親水性コロイド層の親水性コロイド重量に対して1～200重量%が好ましく、特に10～100重量%が最も好ましい。

30 【0101】またコロイド状シリカを含有する層において、必要に応じて可塑性のポリマーラテックスを併用して含有することが好ましい。本発明の写真感光材料のいずれの層も、水に対して難溶性のモノマーを重合してなるポリマーラテックスを含有してよい。こうしたモノマーとしては、例えば特開平7-230135号の2頁2段目5行目～17行目記載のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ジビニルベンゼン等を用いることができる。

40 【0102】このようなポリマーラテックスは上記モノマーを他のモノマーと共重合してもよく、このときのモノマーとしては、例えば特開平7-230135号の2頁2段目32行目～4頁1段目35行目記載のモノマーを用いることができ、それらの内、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類が好ましく用いられる。前記ポリマーラテックスの例としては、例えば特開平7-230135号のLx1～Lx-21が挙げられる。

【0103】本発明には、特開平6-194779号の実施例1に記載のNo.1～No.8のマット剤を好ましく用いることができる。また、特開平6-138572号の

50 【0023】段落に記載の好ましい化合物例1～9を好

ましく用いることができる。これらのマット剤のサイズなどに関しては、特開平6-194779号の[0049]段落に記載のサイズや使用量で好ましく用いることができる。また2種類以上の粒子サイズのマット剤を混ぜて使うことができる。マット剤の粒子サイズ分布については、目的に応じその変動係数が、3~30%の単分散粒子をも用いたり、30%以上の多分散粒子を用いたりできる。

【0104】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の好ましい乳剤の塗布量は、銀換算で、片面1m²当たりで、0.3g以上1.5g以下である。好ましくは、0.5g以上1.5g以下である。さらに好ましくは0.8g以上1.5g以下である。

【0105】本発明の感材の親水性コロイド層の全ゼラチンの塗布量は、2.5g以下（片面当たりの総塗布量）であり、0.5g/m²以下2.5g/m²以下が好まし。特に好ましくは、1.0g/m²以上2.1g/m²以下である。この場合に保護層のゼラチン塗布量は、0.2g/m²以上1.0g/m²以下が好ましい。

【0106】本発明において、感材の膨潤率は、感材を21℃の蒸留水に3分間浸漬した後の膜厚値から、乾燥状態の膜厚値を引いた値を膨潤値とし、その値を乾燥状態の膜厚値で割った値に100を掛けた値で(%)で定義され、求めることができる。好ましい膨潤率の範囲は20%~220%であり、より好ましくは40%以上150%以下である。

【0107】一般にハロゲン化銀写真感光材料は、ゼラチンのような親水性コロイドをバインダーとする水溶性塗布液を支持体上に塗布した後、-10~20℃の乾球温度の低温空气中で冷却凝固させて、次いで、温度を高めて乾燥される。塗布直後のゼラチンと水分の重量比は3000%前後が普通である。

【0108】この塗布液には、通常親水性コロイドバインダー、ハロゲン化銀粒子、界面活性剤、ポリマーラテックスのような可塑剤、ゼラチン硬化剤、染料、増感色素、マット剤等種々の添加剤が含まれている。

【0109】本発明においては、親水性コロイド層塗布液を塗布後乾燥する際、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の塗布層全層のバインダー乾量に基づいて100%以下の水分量になるまで、湿球温度が20℃以下、好ましくは19℃~10℃で乾燥することが好ましい。親水性コロイド層が2層以上同時に塗布し、乾燥される場合には（すなわち乾燥対象となる塗布層が2層以上の場合には）、水分量は、全層の水分の和を、バインダー乾量は、全層のバインダー乾量（乾燥重量）の和を表わす。湿球温度とは、湿り空気の平衡状態での水滴の温度で、空気の湿度が小さいほど低い。乾燥工程の恒率乾燥期間においては、乾燥風の湿球温度が塗布試料の表面温度にほぼ等しい。

【0110】また、塗布、乾燥後ロール状に巻き取る時の環境条件は、絶対湿度が1.4重量%以下、好ましくは0.6~1.3重量%で、巻き取られることが好ましい。本発明において、塗布、乾燥後ロール状に巻き取ったハロゲン化銀写真感光材料の製品加工は、絶対湿度が1.4重量%以下、好ましくは0.6~1.3重量%の環境下で、加工されるのが好ましい。絶対湿度(wt%)とは、湿り空気の状態を表わし、湿り空気中の水蒸気量(kg)と湿り空気中の乾き空気の重量(kg)の比を百分率で表わしたものである。ハロゲン化銀写真感光材料を防湿性のある包装体内に入れ、包装体内の絶対湿度が1.4重量%以下、好ましくは1.1~0.6になる様に、その口をヒートシール等の方法で密封し、感光材料が、上記絶対湿度で平衡になっていることをいう。

【0111】更に、加工終了後、絶対湿度1.4重量%以下の環境下でシーズニングしてから、同一環境下で包装体内にヒートシール密封するのは特に好ましい。

【0112】本発明のハロゲン化銀写真乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料に用いられる各種添加剤に関しては特に制限はなく、例えば特開平2-68539号公報の以下の該当箇所に記載のものをを用いることができる。

【0113】項目該当箇所

1. ハロゲン化銀乳剤とその製法・・・特開平2-68539号公報第8頁右下欄下から6行目から同第10頁右上欄12行目。
2. 化学増感方法・・・同第10頁右上欄13号目から同左下欄16行目。
3. カブリ防止剤・安定剤・・・同第10頁左下欄17行目から同第11頁左上欄7行目および同第3頁左下欄2行目から同第4頁左下欄。
4. 分光増感色素・・・同第4頁右下欄4行目から同第8頁右下欄。
5. 界面活性剤・帯電防止剤・・・同第11頁左上欄14行目から同第12頁左上欄9行目。
6. マット剤・滑り剤・可塑剤・・・同第12頁左上欄10行目から同右上欄10行目。同第14頁左下欄10行目から同右下欄1行目。
7. 親水性コロイド・・・同第12頁右上欄11行目から同左下欄16行目。
8. 硬膜剤・・・同第12頁左下欄17行目から同第13頁右上欄6行目。
9. 支持体・・・同第13頁右上欄7行目から20行目。
10. 染料・媒染剤・・・同第13頁右下欄1行目から同第14頁左下欄9行目。

【0114】本発明のハロゲン化銀乳剤は従来公知のあらゆる写真感光材料に用いることができる。本発明のハロゲン化銀写真感光材料も含め、このようなハロゲン化銀写真感光材料としては、例えば、黑白ハロゲン化銀写真感光材料〔例えば、Xレイ感材、印刷用感材、印画

紙、ネガフィルム、マイクロフィルム、直接ポジ感材、超微粒子乾板感材（LSIフォトマスク用、シャドーマスク用、液晶マスク用）、カラー写真感光材料（例えばネガフィルム、印画紙、反転フィルム、直接ポジカラー感材、銀色素漂白法写真など）に用いることができる。更に拡散転写型感光材料（例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素）、熱現像感光材料（黒白、カラー）、高密度 digital 記録感材、ホログラフィー用感材などを挙げることができる。

【0115】本発明の写真感光材料は、例えば下記の蛍光体を蛍光増感紙として用い、X線撮影を好ましく行うことができる。

【0116】ブルー発光蛍光体

$Y_2O_3S:Tb$ 、 $LaOBr:Tb$ 、 $BaFCl:Eu$
グリーン発光蛍光体

$Gd_2O_3S:Tb$ 、 $LaO_2S:Tb$

【0117】UV発光蛍光体としては、 M' 相 $YTaO$ 、単独あるいは Gd 、 Bi 、 Pb 、 Ce 、 Se 、 Al 、 Rb 、 Ca 、 Cr 、 Cd 、 Nb などを添加した化合物、 $LaOBr$ に Gd 、 Tm 、 Gd および Tm 、 Gd および Ce 、 Tb を添加した化合物、 $HfZr$ の酸化物単独あるいは Ge 、 Ti アルカリ金属などを添加した化合物、 Y_2O_3 単独あるいは Gd 、 Eu を添加した化合物、 Y_2O_3S に Gd を添加した化合物、各種蛍光体の母体に Gd 、 Tl 、 Ce を付活剤として用いた化合物などがある。特に好ましい化合物としては、 M' 相 $YTaO_4$ 単独あるいは Gd 、 Sr を添加した化合物、 $LaOBr$ に Gd 、 Tm 、 Gd および Tm を添加した化合物、 $HfZr$ の酸化物あるいは Ge 、 Ti アルカリ金属などを添加した化合物である。

【0118】蛍光体の粒径は $1\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下がよいが、求められる感度や製造上の問題から変更できる。塗布量は、 $400g/mm^2$ 以上 $2000g/mm^2$ 以下が好ましいが、求められる感度や画質に応じて一概にはいえない。また一枚の増感紙で支持体の近傍から表面に向かって粒子サイズ分布を付けてもかまわない。この場合一般的には表面の粒子を大きくすることが知られている。蛍光体の空間充填率は40%以上、好ましくは60%以上である。

【0119】感光材料の両面に蛍光体層を配して撮影する場合、X線入射側とその反対側の蛍光体塗布量は変えることができる。一般にX線入射側の増感紙による遮蔽のため、特に高感度システムを必要とする場合、X線入射側の増感紙の塗布量を小さくすることが知られている。

【0120】本発明に用いられるスクリーンに使用する支持体は、紙、金属板、ポリマーシートなどが挙げられるが、一般的にはポリエチレンテレフタレートなどのフレキシブルなシートが用いられる。支持体には、必要に応じて、反射剤や光吸収剤が添加されていても表面に別

の層として設けられていてもよい。

【0121】また、必要に応じて、支持体表面に微少に凹凸を付けたり、蛍光体層との密着力増加のための粘着層や、導電層を下塗りとして設けることができる。反射剤としては、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウムなどが挙げられるが、蛍光体の発光波長が短いことから、酸化チタン、硫酸バリウムが好ましい。反射剤は、支持体中あるいは支持体と蛍光体層の間だけでなく、蛍光体層中に存在せしめても良い。蛍光体層中に存在させる場合、支持体近傍に偏在させることは好ましい。

【0122】本発明のスクリーンで用いられる結合剤としては、ゼラチンなどの蛋白質、デキストラン、コーンスターチなどのポリサッカライド、アラビアゴムなど天然高分子物質；ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアルキルアクリレート、塩化ビニリデン、ニトロセルロース、フッ素含有ポリマー、ポリエステルなどの合成高分子物質、またこれらの混合物やコポリマーが挙げられる。好ましい結合剤としては、基本的な性能としては、蛍光体からの発光に対して透過率が高いことが挙げられる。この点において、ゼラチン、コーンスターチ、アクリル系ポリマー、フッ素を含むオレフィンポリマーやフッ素を含むオレフィンをコポリマー成分として含有するポリマー、スチレン/アクリルニトリルコポリマーなどが挙げられる。これらの結合剤は、架橋剤によって架橋されるような官能基を有していてもよい。また、求められる画質性能によって、結合剤中に蛍光体からの発光に対する吸収剤を添加させたり、透過率の低い結合剤を用いてもよい。吸収剤としては、顔料や染料、紫外線吸収化合物があげられる。蛍光体と結合剤の比率は、一般的に体積比において1:5ないし50:1、好ましくは1:1ないし1:5:1である。蛍光体と結合剤の比率は、均一であっても厚さ方向に不均一であってもよい。

【0123】蛍光体層は、通常、蛍光体を結合剤溶液中に分散させた塗布液を用い、塗布法により形成される。塗布液の溶剤としては、水あるいはアルコール、塩素含有炭化水素、ケトン、エステル、エーテル芳香族化合物などの有機溶剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0124】塗布液中には、蛍光体粒子のフタル酸、ステアリン酸、カブロン酸、界面活性剤などの分散安定剤や、リン酸エステル、フタル酸エステル、グリコール酸エステル、ポリエステル、ポリエチレングリコールなどの可塑剤を添加してもよい。

【0125】本発明に用いられるスクリーンには蛍光体層上に保護層を設けることができる。保護層は、蛍光体層上に塗布する方法、別途保護層膜を作製しラミネートする方法が一般的に用いられる。塗布法においては、蛍光体層と同時に塗布してもよいし、蛍光体層を塗布乾燥させた後塗設してもよい。保護層は、蛍光体層の結合剤と同じ物質でもよいし、異種の物質でもよい。保護層に

用いられる物質としては、蛍光体層の結合剤に挙げた物質のほか、セルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、メラミン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。好ましい物質としては、ゼラチン、コーンスターチ、アクリル系ポリマー、フッ素を含むオレフィンポリマーやフッ素を含むオレフィンをコポリマー成分として含有するポリマー、スチレン/アクリルニトリルコポリマーなどが挙げられる。保護層の厚みは、一般に1 μ m以上20 μ m以下で、2 μ m以上10 μ m以下が好ましく、2 μ m以上6 μ m以下がさらに好ましい。本発明の保護層の表面にエンボス加工を施すことは好ましい。また保護層中にマット剤を存在せしめてもよいし、求める画像によって発光に対し光散乱性を有している物質、例えば酸化チタンなどを存在させてもよい。

【0126】本発明に用いられるスクリーンの保護層中には、表面の滑り性を付与してもよい。好ましい滑り剤としては、ポリシロキサン骨格含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有オリゴマーが挙げられる。

【0127】本発明の保護層に導電性を付与してもよい。導電性付与剤としては、白色および透明な無機導電性物質や有機帯電防止剤が挙げられる。好ましい無機導電性物質としては、ZnO粉末や、ウイスカ、SnO₂、ITOなどが挙げられる。

【0128】本発明の現像処理の方法としては、米国特許第5498511号、特開平7-16832号、特開平8-54712号、特願平8-168670号、特願平8-198401号に記載の方法を参考にすることができる。

【0129】本発明の感材を処理する現像液には、ヒドロキノンやアスコルビン酸あるいはエリスルビン酸（アスコルビン酸のジアステレオマー）および/またはそれらの誘導体を用いることが好ましい。

【0130】アスコルビン酸および/またはそれらの誘導体としては米国特許第2688549号、特公昭36-17599号、特開平3-249756号、特開平4-270343号等に記載されている。

【0131】具体的には米国特許第2688549号の第1ページ第1カラムの22行目から第1ページ第2カラムの33行目までに記載の化合物、特公昭36-17599号の第1ページ左カラム21行目から26行目に記載の化合物、特開平3-249756号第4ページに記載の化合物I-1からI-8およびII-1からII-4、特開平4-270343号第4ページ第5カラム40行目から50行目に記載されている化合物を用いることができる。

【0132】これらのうち、アスコルビン酸あるいはエリスルビン酸（アスコルビン酸のジアステレオマー）およびこれらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好ましい。

【0133】現像主薬は通常0.01モル/リットル～0.8モル/リットルの量で用いられるのが好ましく、

0.1モル/リットル～0.4モル/リットルの量で用いるのが特に好ましい。本発明において、現像主薬とともに超加成性を示す補助現像主薬として併用することが望ましい。超加成性を示す補助現像主薬としては1-フェニル-3-ピラゾリドン類補助現像主薬がある。

【0134】1-フェニル-3-ピラゾリドン類補助現像主薬としては1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-p-アミノフェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンなどがある。これらのうち1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンが好ましい。

【0135】本発明において、現像主薬とともに1-フェニル-3-ピラゾリドン類補助現像主薬を組み合わせ使用する場合には0.001モル/リットル～0.1モル/リットルの量で用いられるのが好ましく、特に後者を0.005モル/リットル～0.05モル/リットルの量で用いるのが好ましい。

【0136】また、超加成性を示す補助現像主薬としてはp-アミノフェノール類補助現像主薬がある。p-アミノフェノール類補助現像主薬としてはN-メチル-p-アミノフェノール、N-(β -ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)-グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、p-ベンジルアミノフェノール等があるが、なかでもN-メチル-p-アミノフェノールが好ましい。

【0137】本発明において、現像主薬とともにp-アミノフェノール類補助現像主薬を組み合わせ使用する場合には0.001モル/リットル～0.1モル/リットルの量で用いられるのが好ましく、特に後者を0.005モル/リットル～0.05モル/リットルの量で用いるのが好ましい。

【0138】現像液に添加するカブリ防止剤としては、アゾール化合物（例えばベンゾチアゾリウム類、ベンゾイミダゾリウム類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、テトラゾール類、トリアジン類等）、メルカプト化合物（例えばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトイミダゾール類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトベンゾオキサゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトオキサジアゾール類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類等）等が挙げられる。特にベンゾトリアゾール類としては、5

ーメチルベンゾトリアゾール、5-ブロムベンゾトリアゾール、5-クロルベンゾトリアゾール、5-ブチルベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール等がある。ニトロインダゾール類としては、5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、4-ニトロインダゾール、7-ニトロインダゾール、3-シアノ-5-ニトロインダゾール等を用いることができる。

【0139】本発明において、現像液に銀汚れ防止剤として特公昭56-46585号、特公昭62-4702号、特公昭62-4703号、米国特許第4252215号、米国特許第3318701号、特開昭58-203439号、特開昭62-56959号、特開昭62-178247号、特開平1-200249号、特開平5-503179号、特開平5-53257号に記載の化合物を用いることができる。

【0140】定着促進剤としては、特公昭45-35754号、特開昭58-122535号、同58-122536号記載のチオ尿素誘導体、分子内に三重結合を有したアルコール、米国特許第4126459号記載のチオエーテル、またはアニオンをフリー化するシクロデキストランエーテル体、クラウンエーテル類、ジアザシクロウンデセンやジ(ヒドロキシエチル)ブタミン等が挙げられる。特開平7-5654号、同6-273898号に記載のメソイオン系化合物を含むことができる。

【0141】防蝕手段としては、特開昭60-263939号に記載された紫外線照射法、同60-263940号に記載された磁場を用いる方法、同61-131632号に記載されたイオン交換樹脂を用いて純粋にする方法、同61-115154号、同62-153952号、特願昭61-63030号、同61-51396号に記載

30 の防菌剤を用いる方法を併用することができる。

【0142】さらには、L. F. West "Water Quality Criteria" Photo. Sci. & Eng., Vol.9, (1965)、M. W. Beach "Microbiological Growth in Motion-picture Processing" SMPTE Journal Vol. 85 (1976)、R. D. Deegan "Photo Processing Wash Water Biocides" J. Imaging Tech., Vol. 10, No. 6 (1984)、および特開昭57-8542号、同57-58143号、同58-105145号、同57-132146号、同58-18631号、同57-97530号、同57-157244号、特開平6-118583号、同8-248589号等に記載されている防菌剤、防蝕剤、界面活性剤等を併用することができる。

【0143】さらに、水洗浴または安定化浴には、R. T. Kreinman 著、J. Image. Tech., 10 (6) 242頁(1984)に記載されたイソチアゾリン系化合物、Research Disclosure第205巻、No. 20526 (1981年5月号)に掲載されたイソチアゾリン系化合物、同第228巻、No. 22845 (1983年4月号)に記載されたイソチアゾリン系化合物、特願昭61-51396号に記載された

化合物等を防菌剤(Microbiocide)として併用することもできる。

【0144】その他、「防菌防蝕の化学」堀口博著、三井出版(昭和57)、「防菌防蝕技術ハンドブック」日本防菌防蝕学会、博報堂(昭和61)に記載されているような化合物を含んでもよい。

【0145】さらに、水洗または安定化浴に防蝕手段を施した水を処理に応じて補充することによって生じる水洗または安定化浴からのオーバーフローの一部または全部は特開昭60-235133号に記載されているようにその前処理工程である定着能を有する処理液の希釈に利用することもできる。

【0146】本発明の処理システムにおいては、現像槽から定着槽、定着槽から水洗槽への感材により持ち出される液の持ち出し量は、4切り1枚当たり0.01cc以上2cc以下が好ましく、0.1cc以上1.2cc以下が好ましく、さらに好ましくは0.1cc以上0.8cc以下が好ましい。

【0147】水洗槽が、多段である場合は、水洗槽から水洗槽への持ち出し量は、4切り1枚当たり、0.1cc以上2cc以下が好ましく、0.1cc以上1.2cc以下がより好ましい。さらに好ましくは0.1cc以上0.8cc以下が好ましい。

【0148】水洗槽から乾燥ゾーンに入る際の水洗水の持ち出し量は、感材4切り1枚当たり、0.1cc以上2cc以下が好ましく、より好ましくは1cc以下であり、さらに好ましくは0.5cc以下である。

【0149】本発明の感材は迅速処理に適するものであり、現像槽に搬入されて乾燥工程を終了するまでの全処理時間(Dry to Dry)は90秒以下、さらには5~60秒であることが好ましい。

【0150】この場合の現像は25~40℃で5~30秒、定着は25~40℃で5~40秒、水洗は0~40℃で5~30秒、乾燥は40~120℃で1~30秒行うことが好ましい。また補充量は、各々感材1㎡当たり現像液は30~650ml、定着液30~650ml、水洗水は30~50,000mlであることが好ましい。

【0151】このような処理の詳細については、前出の特願平8-168670号等の記載を参照することができる。

【0152】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を説明する。
実施例1

(ハロゲン化銀乳剤A-1の調整) KBr 0.8g、平均分子量20000のゼラチン3.2gを含む水溶液1178mLを35℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6g) 水溶液とKBr (1.16g) 水溶液と平均分子量20000のゼラチン (1.1g) 水溶液をトリプルジェット法で45秒間に渡り添加した。AgNO₃ 溶液の濃度は0.3mol/リットルの溶液を用いた。その

後20分かけて75℃に昇温し、平均分子量100000のゼラチン26gを添加した。AgNO₃ (209g)水溶液とKBr水溶液をpAg8.5に保ちながらコントロールダブルジェット法で流量加速しながら75分間に渡って添加した。平均分子量100000のゼラチンを加えた後、常法に従って脱塩した。その後、平均分子量100000のゼラチンを加えて分散し、40℃でpH5.8、pAg8.0に調整し、乳剤を調製した。この乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを60g含有し、平均円相当直径1.2μm、円相当直径の変動係数21%、平均厚み0.12μm、平均アスペクト比10の平板状粒子であった。粒子形状の測定は、この粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像を観察することで行った。

【0153】(ハロゲン化銀乳剤B-1の調整) KBr 0.8g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン3.2gを含む水溶液1178mLを35℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6g)水溶液とKBr (1.16g)水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(1.1g)水溶液をトリプルジェット法で45秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.3mol/Lの溶液を用いた。その後20分かけて75℃に昇温し、平均分子量100000のゼラチン26gを添加した。AgNO₃ (209g)水溶液とKBr水溶液をpAg8.5に保ちながらコントロールダブルジェット法で流量加速しながら75分間に渡って添加した。平均分子量100000のゼラチンを加えた後、常法に従って脱塩した。その後、平均分子量100000のゼラチンを加えて分散し、40℃でpH5.8、pAg8.0に調整し、乳剤を調製した。この乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを60g含有し、平均円相当直径1.5μm、円相当直径の変動係数22%、平均厚み0.10μm、平均アスペクト比15の平板状粒子であった。

【0154】(ハロゲン化銀乳剤C-1の調製) KBr 0.8g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン3.2gを含む水溶液1178mLを35℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6g)水溶液とKBr (1.16g)水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(1.1g)水溶液をトリプルジェット法で45秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.3mol/Lの溶液を用いた。その後20分かけて75℃に昇温し、平均分子量100000のコハク化ゼラチン26gを添加した。AgNO₃ (209g)水溶液とKBr水溶液をpAg8.5に保ちながらコントロールダブルジェット法で流量加速しながら75分間に渡って添加した。平均分子量100000のゼラチンを加えた後、常法に従って脱塩した。その後、平均分子量100000のゼラチンを加えて分散し、40℃でpH5.8、pAg8.0に調整し、乳剤を調製した。この乳剤

は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを60g含有し、平均円相当直径1.8μm、円相当直径の変動係数22%、平均厚み0.08μm、平均アスペクト比23の平板状粒子であった。

【0155】(ハロゲン化銀乳剤D-1の調製) KBr 0.8g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン3.2gを含む水溶液1178mLを35℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6g)水溶液とKBr (1.16g)水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(1.1g)水溶液をトリプルジェット法で45秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.3mol/Lの溶液を用いた。その後20分かけて75℃に昇温し、平均分子量100000のコハク化ゼラチン26gを添加した。AgNO₃ (209g)水溶液とKBr水溶液をpAg8.9に保ちながらコントロールダブルジェット法で流量加速しながら75分間に渡って添加した。平均分子量100000のゼラチンを加えた後、常法に従って脱塩した。その後、平均分子量100000のゼラチンを加えて分散し、40℃でpH5.8、pAg8.0に調整し、乳剤を調製した。この乳剤は乳剤1kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを60g含有し、平均円相当直径2.4μm、円相当直径の変動係数28%、平均厚み0.07μm、平均アスペクト比34の平板状粒子であった。

【0156】(化学増感) 以上のように調製したそれぞれの乳剤を攪拌しながら57℃に保った状態で化学増感を施した。まず、下記のチオスルホン酸化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり10⁻⁴モル添加し、次に直径0.03μmのAgI微粒子を全銀量に対して0.15モル%添加した。3分後に二酸化チオ尿素を1×10⁻⁶モル/モルAg添加し、22分間そのまま保持して還元増感を施した。次に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンをハロゲン化銀1モル当たり3×10⁻⁴モル相当を添加し、表1の増感色素I-1の分散物を増感色素I-1の量としてハロゲン化銀1モル当たり1×10⁻³モル相当、およびII-11の分散物を増感色素II-11の量としてハロゲン化銀1モル当たり1×10⁻³モル相当、さらに下記増感色素-Sを増感色素Iに対して3×10⁻²モル相当添加し、さらに塩化カルシウムを添加した。

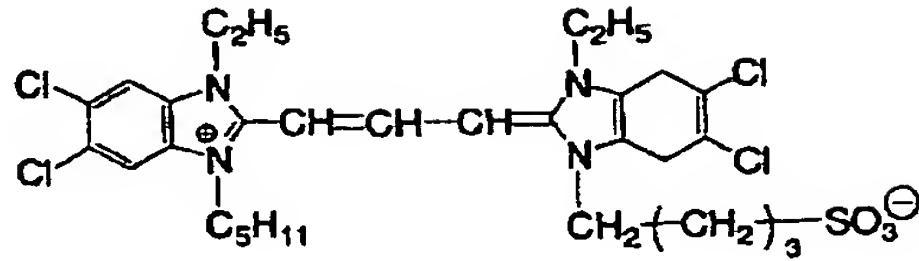
【0157】引き続きチオ硫酸ナトリウムをハロゲン化銀1モル当たり6×10⁻⁶モル相当とセレン化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり4×10⁻⁶モル相当加えた後、塩化金酸をハロゲン化銀1モル当たり1×10⁻³モル相当およびチオシアン酸カリウムをハロゲン化銀1モル当たり2×10⁻³モル相当添加した。さらに核酸(山陽国策バルブ社製:商品名RNA-F)をハロゲン化銀1モル当たり67mg相当添加した。40分後に水溶性メルカプト化合物-1をハロゲン化銀1モル当たり1×10⁻⁴モル相当添加し35℃に冷却した。こうして乳剤の

化学増感を終了した。

【0158】

【化21】

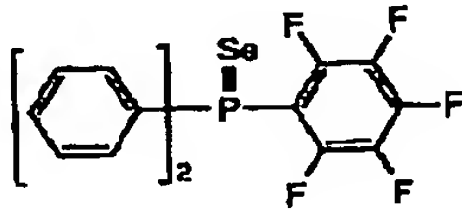
増感色素-S



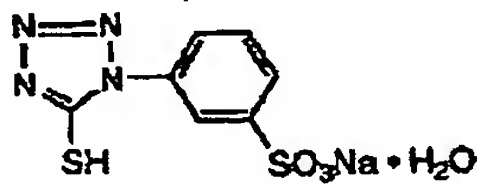
チオスルホン酸化合物-1

$C_2H_5SO_2SNa$

セレン化合物-1



水溶性メルカプト化合物-1



【0159】(増感色素I-1の分散物の調製) 水50 mlに対し、増感色素I-1の1gをpH7.0±0.5、50~65℃にて、ディゾルバーを用いて2000~2500rpmにて機械的に1μm以下の固体微粒子に分散し、10%ゼラチン50gを加え、混合後冷却した。

【0160】化学増感時において、増感色素I、IIの各分散物を表1に示した量で添加したこと以外は、A-1~D-1と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。なお、色素を複数併用した際は各分散物を同時に添加した。分散物の調製はI-1と同様に行った。

【0161】

【表1】

表1

No.	乳剤	アスペクト比	増感色素(10 ⁻³ mol/molAg)	
			I	II
1	A-1	10	I-1(1.0)	II-11(1.0)
2	A-2	10	I-1(1.0)	-
3	A-3	10	I-1(2.0)	-
4	B-1	15	I-1(1.0)	II-11(1.0)
5	B-2	15	I-1(1.0)	-
6	B-3	15	I-1(2.0)	-
7	B-4	15	I-1(0.5)	II-11(1.0)
8	B-5	15	I-1(2.0)	II-11(1.0)
9	B-6	15	I-1(1.0)	II-11(0.5)
10	B-7	15	I-1(1.0)	II-11(2.0)
11	B-8	15	I-1(1.0)	II-2(1.0)
12	B-9	15	I-1(1.0)	II-5(1.0)
13	C-1	23	I-1(1.0)	II-11(1.0)
14	C-2	23	I-1(1.0)	-
15	C-3	23	I-1(2.0)	-
16	C-4	23	I-1(0.5)	II-11(1.0)
17	C-5	23	I-1(2.0)	II-11(1.0)
18	C-6	23	I-1(1.0)	II-11(0.5)
19	C-7	23	I-1(1.0)	II-11(2.0)
20	D-1	34	I-1(1.0)	II-11(1.0)
21	D-2	34	I-1(1.0)	-
22	D-3	34	I-1(2.0)	-

【0162】(染料層塗布液の調製) 乳剤下層として塗設する染料層(クロスオーバーカット層)の各成分が、下記の塗布量となるように塗布液を調製した。

【0163】(クロスオーバーカット用染料の調製方法) 染料A(固形10g)に対してメタノール150mlと水50mlの混合溶媒中で70℃に制御しながら2時間攪拌し、水のウェットケーキ状染料I-46を作製した。その結果、染料結晶中には染料1モルに対してメタノール1モルと水2モルが含まれていた。結晶溶媒の確認方法としては、ウェットケーキを測定用に室温乾燥し、¹H-NMRにより結晶中のメタノールの存在が確認できた。またカールフィッシャー滴定法により結晶水の存在が確認できた。またこの結晶を150℃で加熱すると結晶中のメタノール、および結晶水が放出されることも確認した。このことからウェットケーキ中の染料固形濃度は50重量%であった。

【0164】(クロスオーバーカット用染料の微結晶水分散物の調製方法) 上述のウェットケーキ状染料を乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、染料固形として3.0gを秤取した。分散するための水と分散剤としてデモールSNB(花王(株)社製)の25重量%溶液1.2gを予め混合した上で、先の染料を添加し、合計が30gとなるように水で調整してから良く混合してスラリーとした。ジルコニア製ビーズを120g用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、1/16ガロンのサンドグライNDERミル(アイメックス(株)社製)にて1500rpm回転でベッセルを水冷しながら分散した。ジルコニア製ビーズの平均粒径としては、1mmのものを使用し、分散時間は8時間とした。分散終了後、染料の固形分濃度が5重量%となるように水を加えて分散液を取り出した。この染料分散物をDP1とした。

【0165】(クロスオーバーカット層塗布液の調製方

法) 以下の塗布量となるように水母液に各化合物を添加した。各化合物の添加順に、片面1 m²当たりの素材塗

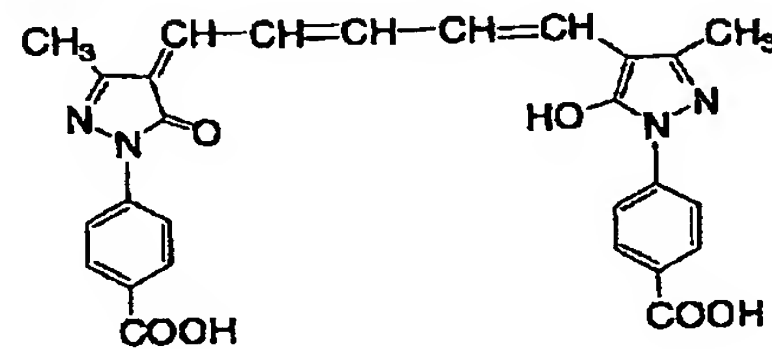
- ・ゼラチン 0.47 g
- ・DP1 (クロスオーバーカット用染料の分散液) 染料固形分として

8.4mg

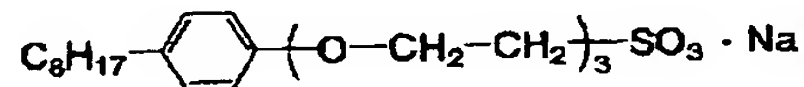
- ・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (平均分子量60万) 10mg
- ・A-1 5mg
- ・防腐剤D 1mg

このとき、酢酸または水酸化ナトリウムを少量用いてこの塗布液のpHを6.0に調整した。塗布量は片側1 m²当たり12.4mlであった。

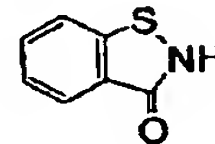
染料A



A-1



防腐剤D



【0167】(乳剤O層塗布液の調製方法) 乳剤に各素材が以下の塗布量となるように添加した。片面1 m²当

- ・塗布銀量 0.90 g
- ・ゼラチン 0.85 g
- ・デキストラン (平均分子量3.9万) 214mg
- ・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (平均分子量60万) 20mg
- ・A-2 102mg
- ・A-3 1.1mg
- ・A-4 0.25mg
- ・A-5 1.4mg
- ・1, 2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン 25mg

このときこの乳剤層の塗布液量は片側1 m²当たり22.6mlであった。 ☆量となるように乳剤に各化合物を添加した。片面1 m²当たりの素材塗布量

【0168】(乳剤U層塗布液の調製方法) 以下の塗布 ☆

- ・塗布銀量 0.35 g
- ・ゼラチン 0.40 g
- ・デキストラン (平均分子量3.9万) 130mg
- ・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (平均分子量60万) 7mg
- ・A-2 60mg
- ・A-3 0.80mg
- ・A-4 0.10mg
- ・A-5 0.48mg
- ・染料-1 (オイル乳化物) 染料固形分として0.33 g
- ・1, 2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン 25mg

このときこの乳剤層の塗布液量は片側1 m²当たり10.0mlであった。上記における化合物は以下のとおりであっ

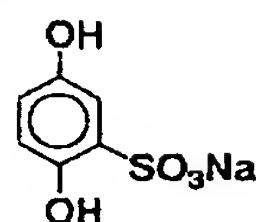
た。

【0169】

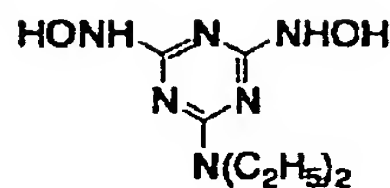
*【化23】

*

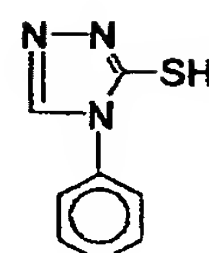
A-2



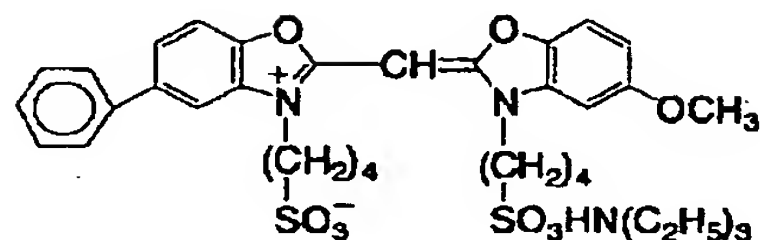
A-3



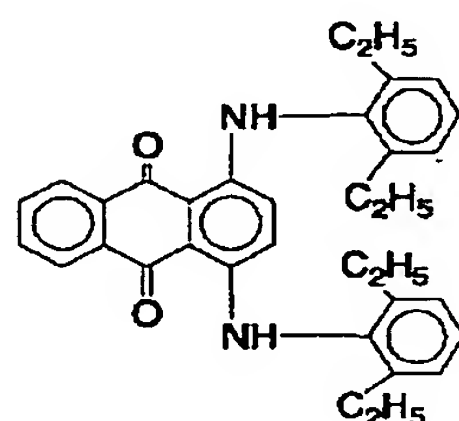
A-3



A-5



染料-1



【0170】(表面保護層塗布液の調製方法)以下の塗※ ※布量となるように各化合物を添加した。

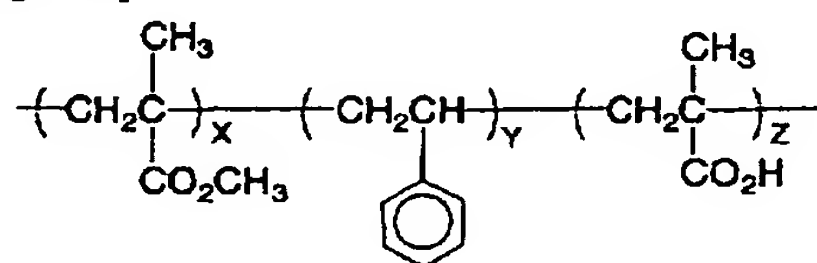
片面1m²当たりの素材塗布量

・ゼラチン	0.767g
・ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量40万)	80mg
・ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(平均分子量60万)	1.1mg
・マット剤-1(平均粒径3.7μm)	固形分として 70mg
・A-6	18.1mg
・A-7	34.5mg
・A-8	6.8mg
・A-9	3.2mg
・A-10	1.4mg
・A-11	2.1mg
・A-12	1.0mg
・防腐剤D	0.9mg
・p-ベンゾキノン	0.7mg

このとき水酸化ナトリウムを少量用いてこの表面保護層の塗布液のpHを6.8に調整した。塗布量は片側1m²当たり10.7mlであった。上記における化合物は以下のとおりであった。

【0171】

【化24】



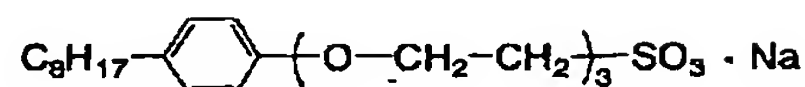
マット剤-1

(X/Y/Z=76.3/17.5/6.2)

【0172】

【化25】

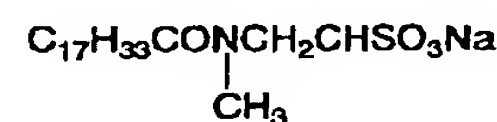
A-6



A-7



A-8

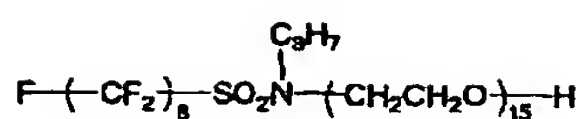


【0173】

【化26】

55

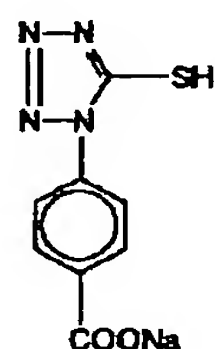
A-9



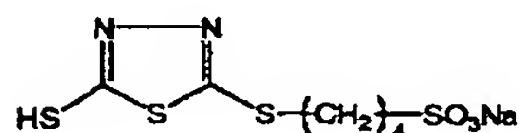
A-10



A-11



A-12



*

- ・スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分として) 0.31g
- ・2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム 8mg

乾燥温度 190℃

【0176】・第2下塗り層
支持体の片側1m²当たりの塗布液量を7.9mlとした。各※

- ・ゼラチン 80mg
- ・C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₁₀H 1.8mg
- ・防腐剤D 0.27mg
- ・ポリメチルメタクリレートの平均粒径2.5μmのマット剤 2.5mg

乾燥温度 185℃

【0177】(写真材料の塗布方法) 前述のように準備した下塗り塗布された支持体上に支持体側から染料層、乳剤U層、乳剤O層、表面保護層の構成になるように同時押し出し法により両面に同時塗布し、乾燥した。

【0178】(写真材料の膨潤率の測定) まず、測定する写真材料を40℃、相対湿度60%の条件下7日間経時した。次に、この感材を21℃の蒸留水に3分間浸漬し、この状態を液体窒素で凍結固定した。この写真材料をマイクロームで写真材料面に垂直となるよう断面を切った後、-90℃で凍結乾燥した。以上の処理を行ったものを走査型電子顕微鏡で観察し膨潤膜厚Twを求めた。一方、乾燥状態の膜厚Tdも走査型電子顕微鏡を用いた断面観察により求めた。このようにして求めたTwとTdの差をTdで除して100倍した値を膨潤率(単位%)とした。この方法により各写真材料を測定したところ、膨潤率は170%であった。

【0179】(写真性能の評価) 写真材料を富士フィル

<現像液>

パーツ剤A

水酸化カリウム	330 g
亜硫酸カリウム	630 g
亜硫酸ナトリウム	255 g

56

*【0174】二軸延伸された厚さ175μmの青色染色(1, 4-ビス(2, 6-ジエチルアニリノアントラキノン)を含有する)ポリエチレンテレフタレート支持体上に、コロナ放電を行い、下記の主成分を含む各塗布液を第1下塗り層、第2下塗り層の順にワイヤーバーコーターにより支持体の両側に塗布した。

【0175】・第1下塗り層(支持体側)

支持体の片側1m²当たりの塗布液量を4.9mlとした。各添加素材の支持体の片側1m²当たりの塗布量は以下の

10 とおりである。

※添加素材の支持体の片側1m²当たりの塗布量は以下のとおりである。

★ム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGM2を使用して、両側に密着させ、両側から、0.05秒の露光を与え、X線センシトメトリーを行った。使用したX線装置は、株式会社東芝製の商品名DRX-3724HDであり、タングステンターゲットを用いた。三相にパルス発生器で80kVpの電圧をかけ、人体とはほぼ等価な吸収を持つ水7cmのフィルタを通したX線を光源とした。距離法にてX線露光量を変化させ、logE=0.15の幅でステップ露光を行なった。露光後に、下記の現像処理条件で現像処理し、可視光にて濃度測定を行ない、特性曲線を得た。

【0180】(処理)

自動現像機・・・富士フィルム(株)社製CEPROS-30

濃縮液の調製

【0181】

57	58
炭酸カリウム	90 g
ホウ酸	45 g
ジエチレングリコール	180 g
ジエチレントリアミン五酢酸	30 g
1-(N, N-ジエチルアミン) エチル-5-メルカプト テトラゾール	0.75 g
ハイドロキノン	450 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3- ピラゾリドン	60 g
水を加えて	4125 ml
パーツ剤 B	
ジエチレングリコール	525 g
3, 3'-ジチオビスヒドロ桂皮酸	3 g
氷酢酸	102.6 g
2-ニトロインダゾール	3.75 g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	34.5 g
水を加えて	750 ml
パーツ剤 C	
グルタルアルデヒド (50 wt/wt%)	150 g
臭化カリウム	15 g
メタ重亜硫酸カリウム	105 g
水を加えて	750 ml

【0182】

<定着液>

チオ硫酸アンモニウム (70 wt/vol %)	3000 ml
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム・二水塩	0.45 g
亜硫酸ナトリウム	225 g
ホウ酸	60 g
1-(N, N-ジエチルアミン) -エチル-5-メルカプ トテトラゾール	15 g
酒石酸	48 g
氷酢酸	675 g
水酸化ナトリウム	225 g
硫酸 (36 N)	58.5 g
硫酸アルミニウム	150 g
水を加えて	6000 ml
pH	4.68

【0183】(処理液の調製) 上記現像液濃度液を下記の容器に各パーツ剤毎に充填した。この容器はパーツ剤 A、B、C の各部分容器が容器自身によって一つに連結

【0184】また、上記定着液濃度も同種の容器に充填した。

【0185】まず、現像槽内にスターターとして、酢酸 54 g と臭化カリウム 55.5 g を含む水溶液 300 ml を添加した。

【0186】上記処理剤入容器を逆さにして自現機の側面に装着されている処理液ストックタンクの穿孔刃にさしこんで、キャップの封止膜を破り、容器内の各処理剤をストックタンクに充填した。

【0187】これらの各処理剤を下記の割合で自現機の現像槽、定着槽に、それぞれ自現機に設置されているポンプを作動して満たした。

【0188】また、感材が 4 切サイズ換算で 8 枚処理される毎にも、この割合で、処理剤原液と水とを混合して自現機の処理槽に補充した。

【0189】現像液

パーツ剤 A	51 ml
パーツ剤 B	10 ml
パーツ剤 C	10 ml
水	125 ml
pH	10.50

50 定着液

濃縮液	80 ml
水	120 ml
pH	4.62

水洗槽には水道水を満たした。

【0190】また、水あか防止剤として、放線菌を平均粒径100 μ m、平均孔径3 μ mのパーライトに担持させたもの0.4gをポリエチレン製のビン（ビン開口部を300メッシュのナイロン布で覆い、この布より水および菌の流通が可能）に充填したものを3個用意し、そのうちの2個を水洗槽の底部に、1個を水洗水のストックタンク（液量0.2リットル）の底部にそれぞれ沈めた。

【0191】感度は、カブリ（Fog）+1.0の濃度を与える露光量の逆数で表し、感度は試料1のものを100とした。

【0192】残色の評価

感光材料を30.5cm \times 25.4cmに裁断し、水洗水を5℃にしてdry to dryで30秒の上述のような処理を行い、感材の残色の度合いを目視にて下記の基準で評価した。

◎：ほとんど残色しない。

○：微かに残色しているが気にならない。

△：残色しているが実用的に許容される。

×：残色が多く不可。

結果を表2に示す。

【0193】

【表2】

表2

No.	感度	Dmax	カブリ	残色	備考
1	100	3.2	0.12	◎	比較
2	65	2.6	0.25	評価不能	比較
3	80	2.9	0.15	×	比較
4	110	3.6	0.12	◎	本発明
5	55	2.4	0.26	評価不能	比較
6	70	2.8	0.16	×	比較
7	100	3.6	0.13	◎	本発明
8	120	3.8	0.12	×	比較
9	103	3.6	0.13	◎	本発明
10	112	3.6	0.12	○	本発明
11	105	3.6	0.12	△	本発明
12	108	3.6	0.12	○	本発明
13	115	3.7	0.12	○	本発明
14	35	2.1	0.26	評価不能	比較
15	50	2.6	0.35	評価不能	比較
16	105	3.6	0.13	◎	本発明
17	135	3.6	0.12	×	比較
18	112	3.6	0.13	◎	本発明
19	118	3.6	0.12	○	本発明
20	85	3.7	0.13	○	本発明
21	30	2.1	0.26	評価不能	比較
22	45	2.7	0.32	評価不能	比較

【0194】表2より、本発明の乳剤を用いた感光材料および本発明の感光材料は、感度、Dmax、残色の点で優れていることがわかる。たとえば、化合物IIのない状態で化学増感したサンプルは低感、高カブリであり、化合物Iを増量することで高感化、低カブリ化するものの残色が破綻する。それに対して、本発明のサンプルでは、高感度かつ低カブリであり、かつ残色にも優れている。また、平均アスペクト比が12以上のサンプルで、感度、Dmaxの点でより優れている。

10 【0195】実施例2

実施例1のハロゲン化銀乳剤A-1～D-1の調製法において、粒子形成時の温度、使用するゼラチン種、成長時のpAgを調製する以外はA-1～D-1とまったく同様にして、表3に示す粒子サイズの乳剤を調整し、化学増感時に増感色素I-1を0.5 $\times 10^{-3}$ mol/molAg、II-1を0.5 $\times 10^{-3}$ mol/molAg添加した以外は実施例1の乳剤と同様にして化学増感を行った。

20 【0196】得られた乳剤を使用し、実施例1と同じようにして塗布資料を作成し、実施例1と同様にして感度、カブリ、Dmax、残色の評価を行った。感度は試料26の感度を100として相対値で表した。表3から明らかなように、本発明の実施態様は本発明のアスペクト比の範囲において良好な結果が得られることがわかる。

【0197】

【表3】

表3

No.	乳剤	平均円相当径 (μm)	平均厚み (μm)	アスペクト比	感度	Dmax	カブリ	残色
23	2-1	1.3	0.11	12	98	3.5	0.12	◎
24	2-2	1.4	0.11	13	98	3.5	0.12	◎
25	2-3	1.4	0.10	14	100	3.6	0.12	◎
26	2-4	1.5	0.10	15	100(基準)	3.6	0.12	◎
27	2-5	1.6	0.09	18	102	3.6	0.12	◎
28	2-6	1.8	0.09	20	103	3.7	0.12	◎
29	2-7	2.2	0.085	25	105	3.7	0.13	◎
30	2-8	2.4	0.085	28	105	3.7	0.13	◎

【0198】

【発明の効果】本発明によれば、高感度で高Dmaxで

あり、残色の少ない迅速処理に適したハロゲン化銀写真感光材料が得られる。